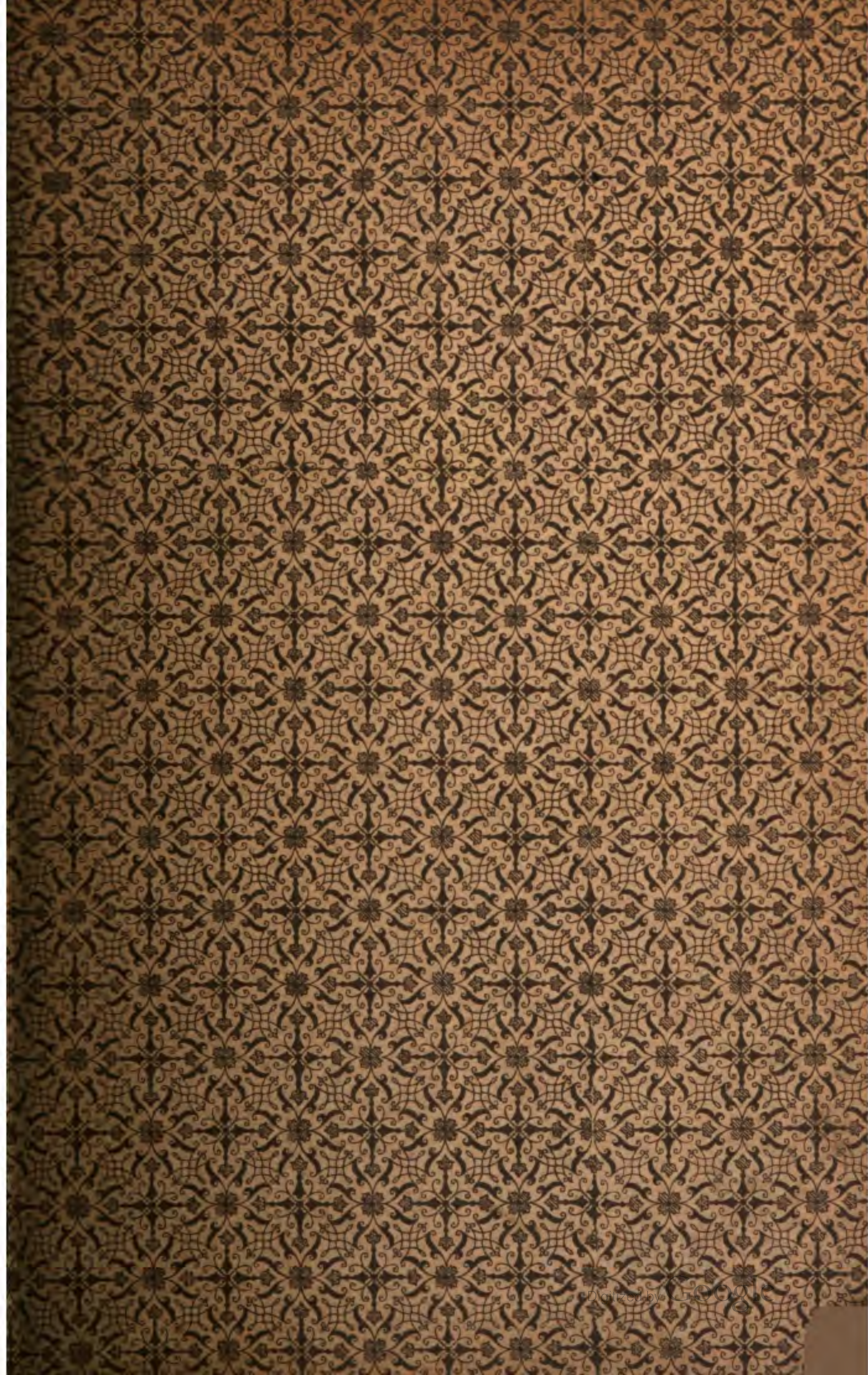

HN 258Y.3



Edgar Buckingham,

Leipzig, July, '91.

KURZES LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

KURZES LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

PROF. DR. A. BERNTHSEN,

Vorstand des Hauptlaboratoriums der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik,
Ludwigshafen am Rhein,
früher Professor an der Universität zu Heidelberg.

DRITTE AUFLAGE.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1891.


HARVARD
UNIVERSITY
LIBRARY
FEB 15 1957

VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Bei meinen Vorlesungen über organische Chemie an der Universität Heidelberg habe ich mit jedem Semester mehr das Bedürfniss empfunden, meinen Zuhörern ein kleineres Lehrbuch in die Hand geben zu können, welches bei einem Umfange von nur etwa 30 Bogen und möglichster Beschränkung des descriptiven Materials dennoch streng wissenschaftlich angelegt ist und, nach homologen Reihen vorgehend, auf übersichtliche Zusammenstellung der Classencharaktere und möglichst inductive Entwickelung der theoretischen Beziehungen den Hauptwerth legt.

Das vorliegende kurze Lehrbuch der organischen Chemie ist ein Versuch, diesen Anforderungen zu entsprechen. Mit Ausnahme weniger Fälle, wo eine andere Anordnung geeignet erschien, sind für jede Classe nach einer kurzen Charakterisirung das Vorkommen, die allgemeinen Bildungsweisen, Constitution und Isomerien, und das Verhalten der zugehörigen Verbindungen in knappen Zügen möglichst übersichtlich besprochen worden. Die Auswahl der beschriebenen Verbindungen ist wesentlich nach didaktischen Bedürfnissen erfolgt. Der Uebersichtlichkeit dient eine Anzahl tabellarischer Zusammenstellungen, welche ich bei meinen Vorträgen bewährt gefunden habe.

Die Behandlung des theoretischen Materials ist, zumal in der ersten Hälfte des Buches, eine rein inductive; die Isomerieverhältnisse der Paraffine werden z. B. erst beim Butan besprochen, und es ist wohl keine Constitutionsformel einer wichtigeren Verbindung gegeben worden, ohne die

Gründe für dieselbe wenigstens anzudeuten. Der inductive Weg ist auch da festgehalten worden, wo thatsächlich — wie bei der Theorie der Benzolderivate — die geschichtliche Entwickelung einen anderen Weg genommen hat. Die Classendefinitionen sind dem entsprechend nicht auf theoretische, sondern auf thatsächliche Verhältnisse begründet worden.

Durch Benutzung von zwei verschiedenen Schriftgrössen ist das in erster Linie und zum Ueberblick besonders Wichtige sofort ersichtlich.

Ich habe geglaubt, wenigstens in geringem Umfange Literaturnachweise einerseits über historisch besonders bedeutende Arbeiten, andererseits über einzelne wichtigere neuere Untersuchungen, zumal wenn auf dieselben nicht näher eingegangen werden konnte, hinzufügen zu sollen.

Auf ein recht ausführliches Register ist besondere Sorgfalt verwendet worden.

Somit glaube ich, dass das vorliegende Buch sowohl dem speciellen Chemiker beim Eintritt in das Studium der organischen Chemie und bei Repetitionen, als auch dem Mediciner und dem Pharmaceuten, auf deren Bedürfnisse besondere Rücksicht genommen worden ist, erwünscht sein wird. Auch denjenigen in der Technik thätigen Chemikern, welche sich in kurzen Zügen über den heutigen Stand unserer Wissenschaft orientiren wollen, wird es von Werth sein können.

Meinen Herren Fachgenossen möchte ich die Bitte aussprechen, mich von etwa untergelaufenen Druckfehlern oder Unrichtigkeiten freundlichst in Kenntniss setzen zu wollen.

Heidelberg, im April 1887.

A. Bernthsen.

VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Das vorliegende Buch hat sowohl seitens der akademischen Jugend wie bei den Herren Fachprofessoren eine so wohlwollende Aufnahme gefunden, dass ich bei seiner kürzlich erschienenen Uebersetzung ins Englische wie auch bei der nunmehr vorliegenden zweiten deutschen Auflage geglaubt habe, von der ursprünglichen Behandlungsweise des Stoffs nicht wesentlich abweichen zu sollen. Es ist mithin nach wie vor der Hauptwerth auf die Besprechung der allgemeinen Classeneigenschaften gelegt worden. Die überaus reichhaltige chemische Literatur der letzten Jahre ist nur soweit berücksichtigt worden, als es für den didaktischen Zweck des Buches durchaus erforderlich war und ohne wesentliche Erweiterung seines Umfanges geschehen konnte. Immerhin haben eine Anzahl von Abschnitten infolge mittlerweile erschienener grundlegender neuer Untersuchungen eine neue Bearbeitung und auch zum Theil Erweiterung erfahren, so z. B. die Abschnitte über Moleculargewichtsbestimmung auf physicalischem Wege (nach Raoult u. A.), über die Ketonsäuren, Diketone etc., über die Zuckerarten, die Azole, die Terpene u. s. f.

Die neueren Hypothesen über die räumliche Lage der Atome sind in gebührender Weise berücksichtigt worden.

Auf die Richtigkeit der Zahlenangaben und auf Vermeidung von Druckfehlern ist besondere Sorgfalt verwendet worden.

Einigen hochgeschätzten Fachgenossen, nämlich den Herren *J. Brühl*, *E. Fischer*, *W. Kühne* und *O. Wallach*,

bin ich zu lebhaftem Dank verbunden für die Liebenswürdigkeit, mit welcher sie einzelne in ihre speciellen Arbeitsgebiete einschlagenden Abschnitte (physicalische Chemie, Zuckerarten, Eiweissarten und Terpene) vor dem Druck durchgesehen haben. Auch möchte ich den vielen Freunden und Fachgenossen, welche ihr Interesse für vorliegendes Buch durch Zuschriften, durch Bezeichnung von Druckfehlern etc. bekundet haben, hierfür meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Möge die neue Auflage sich die früheren Freunde bewahren und neue erwerben!

Mannheim, im Februar 1890.

A. Bernthsen.

VORWORT ZUR DRITTEN AUFLAGE.

In dem kurzen Zeitraum eines Jahres ist eine erneute Auflage vorliegenden Werkes nöthig geworden. Die Bearbeitung derselben schliesst sich eng an diejenige der zweiten Auflage an.

Mannheim, im Juni 1891.

A. Bernthsen.

INHALTSVERZEICHNISS.

II. Classe: Chemie der Benzolderivate.

Verbindungen mit condensirten Benzolkernen.

Pyridinderivate, Alkaloide und verwandte Körper.

Abkürzungen.

A. oder Ann. = Liebig's Annalen der Chemie.
A. Spl. = Supplement zu Liebig's Annalen.
Ann. Chim. Phys. = Annales de Chimie et de Physique.
B. = Berichte der D. chem. Gesellschaft, Berlin.
B.., R.. = Berichte d. D. ch. Ges., Referatentheil.
Bull. Soc. Chim. = Bulletin de la Société Chimique, Paris.
Chem. News = The Chemical News, London.
Chem. Ztg. = Chemiker-Zeitung, Cöthen.
J. Chem. Soc. = Journal of the Chemical Society, London.
J. pr. Ch. = Kolbe's Journal für praktische Chemie.
M. f. Ch. / Monatsh. f. Ch. = Wiener Monatshefte für Chemie.
Z. anal. Ch. = Zeitschrift für analytische Chemie.
Z. physical. Ch. = Zeitschrift für physicalische Chemie.
Z. physiolog. Ch. = Zeitschrift für physiologische Chemie.
N.- = Normal-.
Sm.-P. oder [...^{0}] = Schmelzpunkt.
S.-P. oder (...^{0}) = Siedepunkt.

EINLEITUNG.

Die organische Chemie ist die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Man hat früher die im organischen, d. h. im Thier- und Pflanzenreiche vorkommenden Verbindungen in die organische, die Substanzen des Mineralreiches in die anorganische Chemie eingereiht (zuerst 1675 *Léméry* in seinem Cours de Chimie). Nach Erkenntniss der Thatsache, dass alle organischen Verbindungen Kohlenstoff enthalten, glaubte man den Unterschied zwischen organischen und anorganischen Verbindungen darin finden zu müssen, dass letztere durch die im Laboratorium zur Verfügung stehenden Kräfte darstellbar seien, erstere hingegen nur im Organismus, unter dem Einfluss einer besonderen Kraft, der Lebenskraft (vis vitalis), entständen (*Berzelius*). Diese Annahme wurde hinfällig durch die 1828 von *Wöhler* bewerkstelligte synthetische Darstellung des Harnstoffs (CON_2H_4), eines typischen Abscheidungsproductes des thierischen Organismus, aus im Laboratorium zugänglichen, damals als anorganisch bezeichneten Bestandtheilen (Cyansäure und Ammoniak), sowie durch die bald darauf erfolgte Synthese der Essigsäure durch Vermittelung von Kohlenstoff, Schwefel, Chlor, Wasser und Zink.

Seitdem sind so viele derartige Synthesen ausgeführt worden, dass es ausser Zweifel steht, dass in der organischen wie in der anorganischen Welt dieselben chemischen Kräfte thätig sind.

Die Trennung der beiden Gebiete, der organischen und der anorganischen Chemie, ist trotzdem beibehalten worden, und zwar geschah dies anfangs auf Grund mehr oder weniger gezwungener, später als unrichtig erkannter Definitionen, jetzt aber sind lediglich Zweckmässigkeitsgründe maassgebend. Die Anzahl der organischen Verbindungen ist in Folge der grossen Verbindungs-

fähigkeit des Kohlenstoffs eine ausserordentlich grosse, und es ist zu ihrem Verständniss wünschenswerth, die verschiedenen Verbindungen der sonstigen (auch der metallischen) Elemente bereits als bekannt voraussetzen zu können. Auch stehen die kohlenstoffhaltigen Verbindungen, von denen viele der wichtigsten nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder Kohlenstoff, Wassser-stoff und Sauerstoff bestehen, unter einander in engerer Beziehung, als die Verbindungen der anderen Elemente. Gleichfalls aus Zweckmässigkeitsgründen werden Kohlenstoff selbst und einige seiner wichtigsten Verbindungen, zumal die im Mineralreiche so weit verbreitete Kohlensäure, schon in der anorganischen Chemie besprochen.

Man verwechsle nicht die Begriffe: „organische“ und „organisirte“ Körper, z. B. Blätter, Nerven, Muskeln; letztere werden, wie auch die im Inneren des Organismus verlaufenden Lebensprocesse, in der Physiologie resp. physiologischen Chemie abgehandelt.

Bestandtheile der Kohlenstoffverbindungen.

Viele organische Substanzen bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff; man nennt sie Kohlenwasserstoffe, z. B. Aethylen, Benzin, Petroleum, Benzol, Naphtalin, Terpentinöl; ausserordentlich viele aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, z. B. Holzgeist, Alkohol, Glycerin, Aldehyd, Bittermandelöl, Ameisensäure, Essigsäure, Stearinsäure, Weinsäure, Benzoësäure, Carbolsäure, Gerbsäure, Alizarin; viele (zumal basische) Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, z. B. Blausäure, Anilin, Coniin, Nicotin. Aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehen beispielsweise Harnstoff, Harnsäure, Indigo, Morphin, Chinin. Ausserdem sind vielfach Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Phosphor und überhaupt die meisten sonstigen wichtigeren Elemente in Kohlenstoffverbindungen eingeführt worden.

Qualitative Analyse organischer Verbindungen.

Den **Kohlenstoffgehalt** einer Verbindung erkennt man häufig schon am „Verkohlen“ beim Erhitzen im Glasrohr (Stärke, Zucker) oder beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure. Die unzersetzt siedenden Verbindungen scheiden beim Durch-

leiten ihrer Dämpfe durch ein glühendes Rohr Kohlenstoff ab. Am besten führt man zum Nachweis des Kohlenstoffs die völlige Oxydation der organischen Verbindung herbei durch Erhitzen derselben mit Kupferoxyd (siehe unten), beziehungsweise durch Ueberleiten ihres Dampfes über glühendes Kupferoxyd. Der Kohlenstoff wird hierbei als Kohlendioxyd, anwesender **Wasserstoff** als Wasser nachgewiesen.

Den **Stickstoffgehalt** organischer Verbindungen erkennt man:

a) häufig am Auftreten eines Geruches nach verbrannten Haaren beim Erhitzen;

b) häufig am Auftreten rother Dämpfe, oder am Verpuffen der Substanz beim Erhitzen (Nitro-, Diazoverbindungen);

c) meistens am Auftreten von Ammoniak beim Erhitzen mit Natronkalk (*Wöhler*);

d) sicher durch Erhitzen mit metallischem Kalium (meist auch Natrium) und Nachweis des entstandenen Cyanmetalls (siehe Cyanverbindungen) durch Lösen der Schmelze in Wasser, Zugabe von Alkali, einigen Tropfen Eisenvitriol- und Eisenchloridlösung, Aufkochen und Uebersättigen mit Salzsäure (Bildung von Berlinerblau); oder durch Ueberführung des Cyanmetalls in Rhodankalium und Nachweis des letzteren durch die blutrothe Färbung mit Eisenchlorid (siehe Nachweis von Cyanwasserstoff [*Lassaigne*] [1]).

Prüfung auf **Halogene.** Die directe Probe mit Silbernitrat versagt meist; so z. B. kann man im Chloroform selbst durch Kochen mit Silbernitrat kein Chlor entdecken.

Man weist daher das Halogen nach: a) durch Erhitzen der Substanz mit Kupferoxyd am Platindraht in der *Bunsen*'schen Flamme, oder Auftragen auf glühendes Kupferdrahtnetz mittelst der eintretenden Flammenfärbung (bei Chlor zuerst blau, dann grün, bei Jod grün) (*Beilstein*);

b) indem man vollständige Zerstörung durch Glühen mit Kalk bewirkt und das gebildete Halogencalcium durch Silbernitrat nachweist;

c) durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Silber-

---

[1]) Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel ist Eisenpulver zuzusetzen.

nitrat im zugeschmolzenen Rohr, wobei Halogensilber entsteht (*Carius*).

Nachweis des **Schwefels**:

a) öfters durch Kochen mit alkalischer Bleioxydlösung an der Bildung braunen Schwefelbleies (z. B. im Eiweiss);

b) durch Erhitzen mit Natrium und Nachweis des gebildeten Schwefelnatriums mit Wasser auf einer Silbermünze (schwarzer Fleck), oder mittelst Nitroprussidnatrium (purpurviolette Färbung) (*Schönn*);

c) durch völlige Oxydation auf trockenem Wege (Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter, Erhitzen mit Quecksilberoxyd und Soda), oder auf nassem Wege, durch rauchende Salpetersäure (*Carius*), und Nachweis der gebildeten Schwefelsäure mit Baryumchlorid.

Desgleichen wird der **Phosphor** nach völliger Oxydation der Substanz als Phosphorsäure, oder nach dem Erhitzen mit Magnesiumpulver an dem Auftreten von Phosphorwasserstoff beim Anfeuchten der Masse (*Schönn*) nachgewiesen.

Die Anwesenheit aller **anderen** Elemente wird nach völliger Oxydation (am besten nach *Carius*) durch die üblichen Methoden erkannt.

Quantitative organische Analyse oder Elementaranalyse.

A. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung (Verbrennung). Man oxydirt die Substanz durch Glühen mit Kupferoxyd (*Liebig*) oder anderen, beim Erhitzen Sauerstoff übertragenden Mitteln, wie Bleichromat, Platinasbest und Sauerstoff (*Kopfer*) etc. in einseitig geschlossener oder beiderseits offener, schwer schmelzbarer Glasröhre.

Die bei der Verbrennung aus dem Kohlenstoff der Substanz gebildete Kohlensäure wird in mit Kali gefüllten Apparaten (*Liebig*, *Mohr*, *Mitscherlich*, *Winkler* etc.), das durch Oxydation des Wasserstoffs entstandene Wasser in gewöhnlich U-förmigen Chlorcalciumröhren absorbirt und gewogen. Die Substanz (0,15 bis 0,3 g) wird, falls fest, entweder mit feinem Kupferoxyd gemischt (*Liebig*, *Bunsen*) oder im Porcellan- oder Platinschiffchen im Luft- oder Sauerstoffstrome (offene Röhre) verbrannt. Flüssig-

keiten werden vorher in dünne Glaskügelchen eingeschmolzen. Bei Anwesenheit von Stickstoff legt man, um das Auftreten von Oxyden desselben in den Verbrennungsgasen zu verhindern, eine zum Glühen erhitzte Kupferspirale vor. Bei Anwesenheit von Schwefel oder von Halogenen wird geschmolzenes Bleichromat statt Kupferoxyd verwendet, damit kein Chlor, Schwefligsäureanhydrid etc. in die Kalilauge gelangt, sondern als Bleisulfat, -chlorid etc. zurückbleibt. Wenn kein Schwefel, aber Halogene zugegen sind, wird mit Kupferoxyd unter Vorlegen einer kühl gehaltenen Kupfer- oder besser Silberspirale verbrannt, welche die Halogene bindet.

Bei Anwesenheit von Alkalien oder alkalischen Erden, welche Kohlensäure zurückhalten würden, verwendet man Bleichromat und ($^1/_{10}$) Kaliumbichromat; die Chromsäure treibt dann alle Kohlensäure aus. Explosive Verbindungen müssen im Vacuum verbrannt werden. Aus der gefundenen Kohlensäure- und Wassermenge berechnen sich:

$$C = {}^3/_{11}\, CO_2;\ H = {}^1/_9\, H_2O.$$

B. Bestimmung des Stickstoffs. Dieselbe ist entweder eine relative oder eine absolute.

Im ersteren Falle ermittelt man das Verhältniss des entwickelten Stickstoffs zu der gebildeten Kohlensäure (*Liebig*, *Bunsen*); im letzteren wird der Stickstoff entweder als solcher volumetrisch oder als Ammoniak bestimmt.

Die Ueberführung in Ammoniak wird durch Glühen der Substanz mit Natronkalk (nach *Will-Varrentrapp*), oder durch Behandeln mit heisser concentrirter Schwefelsäure und Kaliumpermanganat (nach *Kjeldahl*, Zeitschr. anal. Chem. **22**, 366; vgl. a. B. **19**, R. 852) bewirkt. Das Ammoniak wird direct titrirt oder in Platinsalmiak übergeführt, eventuell dieser entweder direct oder nach dem Glühen als metallisches Platin gewogen.

Zur volumetrischen Bestimmung des Stickstoffs wird die Substanz, mit Kupferoxyd gemischt, unter Vorlegen einer Kupferspirale im Kohlensäurestrome wie gewöhnlich verbrannt; die Kohlensäure wird im Rohr selbst aus Magnesit entwickelt, oder auch durchgeleitet; der Stickstoff wird über Quecksilber und Kalilauge (*Dumas*) oder direct über Kalilauge (*Zulkowsky*, *Schwarz*, *Schiff* etc.) aufgefangen.

Zur Berechnung dient die Formel:

$$N \text{ in Proc.} = V \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{b - w}{760} \cdot 0{,}001256 \frac{100}{g},$$

wobei V das Volum des Stickstoffs, b den Barometerstand, t die Temperatur, w die Tension des Wasserdampfes, 0,001256 das Gewicht eines Normalcubikcentimeters Stickstoff und g das der angewandten Substanz bezeichnet.

Die volumetrische Methode ist stets anwendbar; die erstere hingegen nicht immer, z. B. nicht bei Nitroverbindungen, manchen organischen Basen etc., da deren Stickstoff beim Glühen mit Natronkalk nicht vollkommen in Ammoniak übergeführt wird.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff verbrennt man in einem Strome reinen Sauerstoffs und fängt das aus dem Kaliapparat austretende Gasgemisch über Chromchlorürlösung auf, welche nur den Sauerstoff absorbirt, aber nicht den Stickstoff und die Kohlensäure (B. **19**, Ref. 710).

C. Bestimmung des Schwefels und Phosphors. Der **Schwefel** wird als Schwefelsäure bestimmt. Er wird in diese übergeführt:

a) auf nassem Wege, durch Erhitzen der Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 150 bis 300° im geschlossenen Rohr (*Carius*), oder im Verbrennungsrohr im Stickoxyd- + Sauerstoffstrome (*Claësson*), resp. in Salpetersäuredämpfen (*Klason*);

b) auf trockenem Wege (meist nur bei minder flüchtigen Substanzen anwendbar) durch Schmelzen der Substanz mit Aetzkali und Salpeter, oder Soda und etwas chlorsaurem Kali oder chromsaurem Kali, auch durch Erhitzen mit Soda und Quecksilberoxyd, oder Erhitzen mit Kalk im Sauerstoffstrome u. s. w.;

c) durch Verbrennen im Sauerstoffstrome und Auffangen der gebildeten schwefligen Säure in bromhaltiger Salzsäure (*Sauer*; vgl. Zeitschr. f. analyt. Chemie **12**, 32, 178).

Analog gestaltet sich die Bestimmung des **Phosphors.**

D. Bestimmung der Halogene. Auch hier wird die organische Substanz vollkommen zerstört:

a) nach *Carius* wie oben, im Rohr, unter Zugabe von Silbernitrat, wodurch das Halogen als Halogensilber erhalten wird;

b) durch Glühen der Verbindung mit Kalk in einer Glasröhre, oder in zwei umgekehrt in einander gestellten Tiegeln; oder mit Soda und Salpeter im Rohr. Das gebildete Halogen

wird durch Silbernitrat als Halogensilber ausgefällt und gewogen;

c) häufig kann man auch durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) das Halogen aus organischen Substanzen als Halogenwasserstoff herauslösen (*Kekulé*).

E. Anorganische Basen und Säuren, die in organischen Salzen enthalten sind, können häufig direct nach den üblichen Methoden bestimmt werden.

F. Der **Sauerstoff** wird fast stets nur aus der Differenz bestimmt; directe Bestimmung haben *Baumhauer*, *Ladenburg*, *Stromeyer* u. A. vorgeschlagen.

Die Fehlergrenze bei Kohlenstoffbestimmungen ist etwa 0,05 bis 0,1 Proc., bei Wasserstoffbestimmungen + 0,1 bis 0,2 Procent; bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung werden leicht einige Zehntel-Procente zu viel gefunden.

Die

Berechnung der Formel

geschieht nach demselben Princip, wie bei unorganischen Verbindungen, indem man die gefundenen Procentzahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente dividirt und das Verhältniss der erhaltenen Quotienten in ganzen Zahlen ausdrückt. Z. B. würde sich für Essigsäure, bei einem gefundenen Procentgehalte von 40,11 Kohlenstoff, 6,80 Wasserstoff und in Folge dessen 53,09 Proc. Sauerstoff, das Verhältniss der Quotienten zu 3,34 : 6,80 : 3,32 gleich 1 : 2 : 1 ergeben. Die einfachste Analysenformel der Essigsäure wäre also CH_2O. Zuweilen kann man mit gleich grosser Annäherung verschiedene Formeln aufstellen, zwischen denen die Wahl zunächst unsicher bleiben muss.

Es sei z. B. beim Naphtalin gefunden 93,70 Proc. Kohlenstoff und 6,30 Proc. Wasserstoff; das Quotientenverhältniss ist 7,81 : 6,30 oder gleich 1,239 : 1, was etwa 5 : 4 oder 11 : 9 entsprechen würde. Die Formel C_5H_4 erfordert 93,75 Proc. Kohlenstoff und 6,25 Proc. Wasserstoff, die Formel $C_{11}H_9$ 93,62 Proc. Kohlenstoff und 6,38 Proc. Wasserstoff. Die Abweichungen von den gefundenen Zahlen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Hier müssen weitere Anhaltspunkte zur Entscheidung zwischen diesen Formeln hinzutreten.

Aber auch in den einfacheren Fällen, z. B. bei der Essigsäure, ist die gefundene Formel (CH_2O) noch nicht ohne Weiteres eine Molecularformel, sondern bezeichnet nur das Atomzahlverhältniss. Die Moleculargrösse muss nach besonderen Principien ermittelt werden.

Moleculargewichtsbestimmung.

1. *Moleculargewichtsbestimmung auf chemischem Wege.*

Unsere chemischen Formeln (z. B. CH_2O) bedeuten nicht nur ein procentuales Verhältniss, sondern gleichzeitig die kleinste noch als solche existenzfähige Menge einer Verbindung, d. h. das Molecül derselben, welches auch ideell nicht mehr mechanisch, sondern nur noch chemisch theilbar ist, nämlich in die Atome der dasselbe constituirenden Elemente. Wäre also die Formel CH_2O für die Essigsäure die richtige, so müsste die in einem Molecül enthaltene Menge von Sauerstoff (und Kohlenstoff) untheilbar, die von Wasserstoff nur durch 2 theilbar sein. Beobachtet man aber, dass bei der Essigsäure schon ein Viertel des gesammten Wasserstoffs ersetzbar ist, z. B. bei der Salzbildung gegen ein Metall, so muss die im Molecül vorhandene Wasserstoffmenge auch durch 4 theilbar sein, d. h. die Formel vier Atome Wasserstoff enthalten, also gleich $C_2H_4O_2$ (oder einem Multiplum hiervon) sein. Dies ist nun thatsächlich der Fall. Dass essigsaure Silber enthält 64,67 Proc. Silber, also einen Essigsäurerest von 35,33 Proc.; oder auf 1 Atom Silber = 108 berechnet kommen 59 Gewichtstheile Essigsäurerest, was mit einem Atom Wasserstoff = 1 zusammen das Moleculargewicht der Essigsäure zu 60, $= 2 \times 30, = 2 \times CH_2O = C_2H_4O_2$ ergiebt. Es ist dies die *Moleculargewichtsbestimmung auf chemischem Wege.* Derartige Bestimmungen werden für Säuren meist mittelst der Silbersalze, welche gewöhnlich normal zusammengesetzt, leicht zu reinigen, fast immer krystallwasserfrei und leicht zu analysiren sind, ausgeführt. Man hat hierbei nur zu wissen, ob die Säure ein- oder mehrbasisch ist. Bei einer zwei-, drei- etc. basischen Säure muss man obige Rechnung auf zwei, drei etc. Atome Silber beziehen, während die Essigsäure als einbasische Säure nur ein ersetzbares Wasserstoffatom enthält, welches mithin durch ein Silberatom umgetauscht wird. Daher ist auch ein Multiplum von $C_2H_4O_2$ ausgeschlossen.

Zu Moleculargewichtsbestimmungen bei Basen verwendet man in ähnlicher Weise deren Platinsalze, welche fast stets nach dem Typus des Platinsalmiaks zusammengesetzt sind, d. h. auf 2 Mol. einer einwerthigen (resp. 1 Mol. einer zweiwerthigen) Base 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Platinchlorid enthalten.

Bei indifferenten Verbindungen endlich muss man zur Moleculargewichtsbestimmung andere Derivate darstellen, etwa untersuchen, der wievielte Theil des Gesammtwasserstoffs durch Chlor ersetzbar ist. Z. B. erhält man durch Einwirkung von Chlor auf Naphtalin zunächst eine Substanz, Monochlornaphtalin, welche 73,8 Proc. C, 4,3 Proc. H und 21,9 Proc. Cl enthält, was die Formel $C_{10}H_7Cl$ ergiebt. In analoger Weise erhält man aus Benzol eine Verbindung C_6H_5Cl. Nun besteht die Einwirkung des Halogens in beiden Fällen darin, dass Wasserstoff gegen letzteres ausgetauscht wird. Dabei muss mindestens 1 Atom ausgetauscht werden (da Bruchtheile von Atomen natürlich ausgeschlossen sind); hat daher die entstandene Verbindung die Formel $C_{10}H_7Cl$, so ist $^1/_8$ des vorhandenen Wasserstoffs durch Chlor ersetzt. Es müssen daher auch 8 (oder 2×8, 3×8) Wasserstoffatome in der Verbindung vorhanden sein; und gleichzeitig also auch 10 (oder ein Multiplum davon) Kohlenstoffatome. Ein Vielfaches von 8 resp. 10 darf nun ausgeschlossen werden, weil keine Verbindungen beobachtet worden sind, welche auf die Ersetzbarkeit von z. B. $^1/_{16}$ der ganzen Wasserstoffmenge hindeuten würden. Dies führt zur Formel des Naphtalins: $C_{10}H_8$. Hierdurch fällt die nach der Analyse (s. S. 7) auch mögliche Formel $C_{11}H_9$ fort. In analoger Weise ergiebt sich für das Benzol die Formel C_6H_6.

2. *Moleculargewichtsbestimmung auf physicalischem Wege.*

a) *Durch Bestimmung der Gas- bezw. Dampfdichte.*

Nach dem Gesetze von *Avogadro* (1811) und *Ampère* (1814) sind in allen Gasen unter gleichen Bedingungen (vollkommenem Gaszustande, gleicher Temperatur und gleichem Drucke) in gleich grossen Räumen gleich viele Molecüle enthalten. Also sind die Gewichte gleich grosser Gasvolume gleich dem Gewichte gleich vieler Molecüle, d. h. die Moleculargewichte proportional den specifischen Gewichten. Somit hat man, wenn M_X das Moleculargewicht einer zu untersuchenden Substanz, M_H das Moleculargewicht des Wasserstoffs bezeichnet, und das specifische Gewicht der ersteren, bezogen auf Luft, $= s$, das des letzteren 0,06926 ist, das Verhältniss:

$$M_X : M_H = s : 0{,}06926,$$

oder da $M_H = 2$ ist,

$$M_X = \frac{2 . s}{0,06926} = s . 28,87.$$

Zur Bestimmung der Moleculargrösse hat man also nur das specifische Gewicht eines Gases oder Dampfes, bezogen auf Luft = 1, zu ermitteln und mit 28,87 zu multipliciren.

Ist daher das specifische Gewicht des Essigsäuredampfes = 2,078 gefunden, so ist

$$M = 2,078 . 28,87 = 60,$$

also die Molecularformel $C_2H_4O_2 = 60$ zu wählen.

Desgleichen ergiebt sich aus dem specifischen Gewicht des Naphtalindampfes 4,33 das Moleculargewicht 128, gleich $C_{10}H_8$, aus dem des Benzoldampfes 2,702 die Zahl 78, entsprechend C_6H_6.

Zur Anwendbarkeit dieser Methode ist erforderlich, dass die Temperatur des Dampfes genügend hoch über dem Siedepunkte liegt (der Gaszustand vollkommen ist) und die Substanz bei derselben keine Zersetzung erleidet.

Bis vor wenigen Jahren war die Moleculargewichtsbestimmung auf physicalischem Wege auf die beschriebene Methode beschränkt und somit nur auf Verbindungen anwendbar, welche gasförmig oder unzersetzt vergasbar waren.

Die wichtigen neueren Untersuchungen von *van't Hoff*, *Raoult*, *Arrhenius*, *Ostwald* u. A. über die Natur der Lösungen, insbesondere der Nachweis der Gültigkeit der Gesetze von *Boyle*, *Gay-Lussac* und *Avogadro* für Lösungen, gestatten nunmehr aber auch, für nicht unzersetzt flüchtige, in Lösung befindliche Verbindungen in einfacher Weise das Moleculargewicht zu bestimmen, wie folgt.

b) *Durch Messung der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur von Lösungen.*

Nach *Raoult* (Ann. Chim. Phys. 1883 ff.) gilt das Gesetz, dass *„äquimoleculare Lösungen gleiche Erstarrungspunkte haben“*. Aequimoleculare Lösungen sind solche, welche auf gleiche Mengen des Lösungsmittels solche Mengen der gelösten Stoffe enthalten, dass diese im Verhältniss ihrer Moleculargewichte stehen.

Werden in g Gramm eines Lösungsmittels n Moleculargewichte eines Stoffes in Grammen gelöst, und bezeichnet Δ die Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Lösungsmittels, so gilt

$$\Delta = r \cdot \frac{n}{g},$$

wo r eine Constante ist, welche nur von der Natur des Lösungsmittels abhängt.

Man ermittelt zunächst letztere Constante, indem man Stoffe von bekanntem Moleculargewicht in der Flüssigkeit auflöst und dann die Erniedrigung des Erstarrungspunktes, Δ, bestimmt; es ist dann:

$$r = \frac{\Delta g}{n}.$$

Um alsdann das (unbekannte) Moleculargewicht m eines anderen Stoffes zu bestimmen, löst man p Gramm desselben in g Gramm des Lösungsmittels und bestimmt den Gefrierpunkt dieser Lösung. Man hat dann: $n = \frac{p}{m}$, folglich:

$$\Delta = \frac{rp}{mg}, \text{ oder } m = \frac{rp}{\Delta g}.$$

Als Lösungsmittel dient insbesondere Eisessig, aber auch z. B. Naphtalin.

Vergl. *V. Meyer*, B. **21**, 536 ff.; *Beckmann* (Apparat), Zeitschr. f. physical. Chemie II, 638 u. 715.

c) *Durch Messung des osmotischen Drucks.*

Nach *van't Hoff* (Zeitschr. f. physical. Chem. I, 481) zeigen alle Lösungen, welche die Stoffe im Verhältniss ihrer Moleculargewichte (in „äquimolecularen Mengen") gelöst enthalten, gleichen osmotischen Druck (Gleichheit der Temperatur vorausgesetzt). Somit lässt sich, in analoger Weise wie sub b), aus dem gemessenen osmotischen Druck der Lösung einer zu untersuchenden Verbindung deren Moleculargewicht ableiten. Vergl. *Ladenburg*, B. **22**, 1225; *M. Planck*, Z. f. phys. Ch. VI, 187.

d) *Durch Messung der Dampfdruckerniedrigung.*

Nach *Raoult* gilt das Gesetz, dass moleculare Mengen beliebiger Stoffe, in dem gleichen Lösungsmittel gelöst, eine gleiche, constante Dampfdruckerniedrigung hervorbringen. Dies Gesetz lässt sich theoretisch aus dem vorigen (c) ableiten und steht gleichfalls im theoretischen Zusammenhange mit dem sub b) gegebenen. Ueber seine Anwendung zu Moleculargewichtsbestimmungen siehe Zeitschr. f. phys. Chemie II, 353, 602; III, 603; IV, 532; B. **22**, 1084 (hier ausführliche Literaturangaben).

e) *Durch Bestimmung der Abnahme der Löslichkeit.*

(*Nernst*, B. **23**, R. 619.)

Anhang: Bestimmung des specifischen Gewichtes der Gase und Dämpfe (Gasdichte, Dampfdichte).

A. Bei gegebenem Volum wird das Gewicht des dieses Volum erfüllenden Gases oder Dampfes bestimmt.

Methode von *Bunsen*. Man verwendet gleich grosse und gleich schwere Glasballons, von denen einer luftleer, einer mit Luft und ein dritter mit dem betreffenden Gase (in einem Thermostaten bei constanter Temperatur) gefüllt ist. Seien die resp. Gewichte der Ballons $= p_1$, p_2 und p_3, so ist das spec. Gew. $= \frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1}$.

2) Methode von *Dumas*. Die Substanz (10 bis 20 g) wird in einem runden Ballon mit engem Halse, der z. B. in ein Oelbad eingehängt ist, zum Sieden erhitzt. Der Ballon wird nach erlangter constanter Temperatur zugeschmolzen, gewogen, unter Quecksilber geöffnet und wieder gewogen.

Beide Methoden erfordern viel Substanz; die letztere birgt zudem bei nicht völliger Reinheit derselben eine Fehlerquelle in sich, da alsdann der Dampf des schwerer flüchtigen Bestandtheiles vorzugsweise im Ballon zurückbleibt. Für höhere Temperaturen ist sie modificirt nach *Troost* und *Hautefeuille* anwendbar (Porcellanballon).

B. Es wird das Volum einer abgewogenen Menge Substanz in Dampfform bestimmt.

1a) Nach *Gay-Lussac*. Die in ein Kügelchen gefüllte Substanz wird eingeführt in einen mit Quecksilber gefüllten Glascylinder. Dieser ist umgeben von einem Glasmantel, dessen unteres Ende auch in das Quecksilber taucht, und der mit einer Heizflüssigkeit (Wasser, Anilin etc.) gefüllt ist. Man erwärmt durch das Quecksilber hindurch und misst nach vollständiger Vergasung das Volum des gebildeten Dampfes bei der Temperatur t^0.

1b) Methode von *A. W. Hofmann*. Man bringt die Substanz in ein (zweckmässig ungetheiltes) Barometerrohr, welches von einem weiteren Cylinder umgeben ist, durch welchen der Dampf einer geeigneten Heizflüssigkeit (Wasser, Anilin, Diphenylamin) geleitet wird. Der Cylinder kann selbst als Rückflusskühler fungiren.

Ein Vortheil dieser Methode liegt in der Anwendung eines luftverdünnten und selbst luftleeren Raumes und der dadurch bedingten beträchtlichen Erniedrigung des Siedepunktes, wodurch noch die Dampfdichte von Substanzen bestimmt werden kann, welche bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke nicht ohne Zersetzung vergasbar sind.

In vielfachen Modificationen angewandte genaue Methode.

2) *V. Meyer's* Luftverdrängungsmethode. Das die Substanz enthaltende Röhrchen fällt durch eine Glasröhre senkrecht abwärts in ein angeschmolzenes, weiteres, cylindrisches Gefäss. Dieses

ist von aussen auf constante Temperatur erwärmt, indem es umgeben ist von einem langen Glasmantel, in welchem eine Flüssigkeit siedet, und dessen oberer Theil zur Condensation des Dampfes derselben dient. Es entweicht nur die verdrängte Luft, welche über Wasser aufgefangen und gemessen wird. Somit ist eine Bestimmung der Temperatur des Dampfes der Substanz überflüssig.

Nach beiden Methoden braucht man nur bis zu 0,1 g Substanz zu verwenden. In allen Fällen ist

$$s = \frac{g}{v},$$

wo g das Gewicht des Dampfes und v das Gewicht eines gleich grossen Volums Luft ausdrückt.

Nach dem Luftverdrängungsverfahren ist mithin z. B.:

$$s = \frac{g}{n \frac{(b - w)}{760} \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{1}{773}},$$

wobei n die Anzahl der aufgesammelten Cubikcentimeter Luft und, wie bekannt, $^1/_{773}$ g das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bezeichnet. (Die anderen Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie S. 6.)

Verwendet man zur Füllung des Apparates statt Luft Wasserstoffgas, so ist es wegen der grösseren Moleculargeschwindigkeit des letzteren möglich, die Substanzen schon bei einer um 30 bis 40^0 niedriger als ihr Siedepunkt liegenden Temperatur in Dampfform überzuführen (*V. Meyer* und *Demuth*, B. **23**, 311).

Polymerie und Isomerie.

Die Ermittelung der Moleculargrösse ist von ganz hervorragender Wichtigkeit, weil ausserordentlich oft Substanzen bei gleicher procentischer Zusammensetzung, also gleicher empirischer Analysenformel, dennoch von einander verschieden sind. Es zeigt sich häufig, dass diese Verschiedenheit bedingt ist durch ungleiche Moleculargrösse. So haben z. B. Formaldehyd, CH_2O, Essigsäure, $C_2H_4O_2$, Milchsäure, $C_3H_6O_3$, Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$; oder wieder Aethylen, C_2H_4, Propylen, C_3H_6, Butylen, C_4H_8, dieselbe procentische Zusammensetzung. In solcher Beziehung zu einander stehende Substanzen nennt man **polymere**.

Sehr häufig findet sich aber auch, dass procentisch gleich zusammengesetzte, dabei verschiedene Substanzen dasselbe Moleculargewicht besitzen, dass also ihre Molecüle aus denselben Atomen und aus einer gleichen Anzahl derselben bestehen. Solche Substanzen nennt man

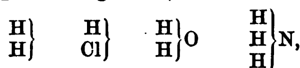
isomere oder metamere (siehe unter „Aether"). Sowohl der (gewöhnliche) Alkohol wie der beim Erhitzen von Methylalkohol mit Schwefelsäure entstehende (gasförmige) Methyläther haben z. B. eine und dieselbe Molecularformel, C_2H_6O.

Die auffallende Erscheinung der Isomerie wird nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass die Anordnung der das Molecül constituirenden Atome in einem Falle eine andere sei, als wie im anderen. Diese Verschiedenheit der Anordnung stellt man sich insbesondere vor als Verschiedenheit in den Bindungsverhältnissen der Atome, wie sie durch das ungleiche chemische Verhalten der Isomeren angedeutet wird und an der Hand der Valenztheorie ihre Erklärung findet. Weiteres siehe S. 16.

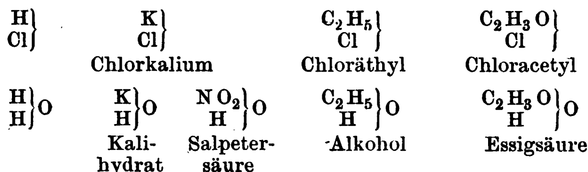
Chemische Theorien; Valenztheorie.

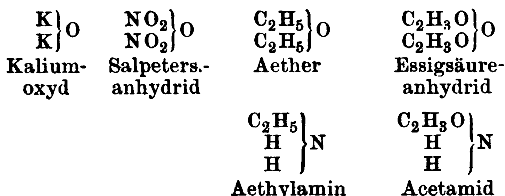
Nach dem Sturze der electrochemischen Theorien wurden für die organischen Verbindungen vielfach **unitare** Formeln (im Gegensatze zu den früheren dualistischen) verwendet, z. B. $C_4H_6O_2$, Alkohol (nach alten Aequivalentgewichten). — Das Bedürfniss, complicirt zusammengesetzte Substanzen mit einfacheren (als „Typen") zu vergleichen, hatte schon wiederholt zur Aufstellung von neuen Theorien zur Veranschaulichung der Constitution der organischen Substanzen geführt (z. B. ältere Typentheorie [*Dumas*], Kerntheorie [*Laurent*]).

Eine festere Basis erhielten dieselben durch die **Typentheorie** von *Gerhardt*, welche zumal durch die Entdeckung des Aethylamins und anderer Ammoniakbasen (*Würtz* [1849] und *Hofmann* [1849 und 1850]), durch die Richtigstellung der Formel des Aethers (*Williamson* [1850]) und durch die Entdeckung der Säureanhydride (*Gerhardt* [1851]) unterstützt wurde. Alle zusammengesetzteren Substanzen, anorganische wie organische, wurden hiernach mit einfacheren anorganischen als „**Typen**" verglichen, deren *Gerhardt* vier aufstellte:



von denen aber die beiden ersten eigentlich zusammenfallen. So ergaben sich z. B. die Formeln:





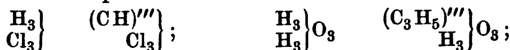
u. s. f.

Die organischen Verbindungen konnten hiernach in gleicher Weise wie die anorganischen auf anorganische Typen bezogen werden, wenn man in ihnen **Radicale** (Aethyl, C_2H_5; Acetyl, C_2H_3O) annahm, d. h. Atomgruppen, welche eine den Elementen analoge Rolle spielen und durch doppelte Umsetzung aus einer Verbindung in die andere übergehen können (s. u.). So erhielten Aethylchlorid, C_2H_5Cl; Alkohol, C_2H_6O; Aethylamin, C_2H_7N; Aether, $C_4H_{10}O$, etc. dasselbe Radical: C_2H_5, Aethyl, der nahen zwischen diesen Verbindungen existirenden Verwandtschaft entsprechend, die nun auch in der Schreibweise zum Ausdrucke kam.

Die Schwefelsäure, H_2SO_4, wurde vom verdoppelten Typus Wasser abgeleitet:

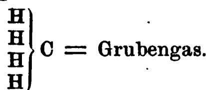


das Chloroform, $CHCl_3$, das Glycerin, $C_3H_8O_3$, vom verdreifachten Typus Salzsäure resp. Wasser:

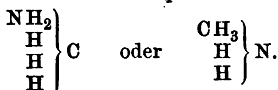


indem man annahm, dass die Radicale $(C_2H_5)'$, $(SO_2)''$, $(CH)'''$, $(C_3H_5)'''$ eine durch die beigefügte Anzahl von Accenten ausgedrückte Anzahl von Wasserstoffatomen zu ersetzen im Stande seien, d. h. „einatomig, zweiatomig etc.“ seien.

Zu den obigen Typen fügte später *Kekulé* noch den vierten für die Kohlenstoffverbindungen besonders wichtigen Typus hinzu:



Es fand sich dann, dass man manche Verbindungen ebensowohl auf den einen wie auf den anderen Typus zurückführen konnte, z. B. Methylamin, CH_5N, entweder auf CH_4 oder auf NH_3:



Auch führte die erwähnte Annahme von Atomgruppen (Radicalen), die an die Stelle des Wasserstoffs in diesen Typen traten, genauere Untersuchungen mit sich über den chemischen Werth (d. i. Ersetzungswerth) dieser Gruppen, verglichen mit Wasserstoff. So lernte man ein-,

zwei-, drei- etc. werthige Gruppen unterscheiden und überhaupt die Aequivalenzverhältnisse genauer berücksichtigen.

Frankland stellte 1852 (Ann. **85**, 368) auf Grund seiner Untersuchungen über metallorganische Verbindungen den Satz auf, dass die Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon die Tendenz haben, Verbindungen zu bilden, in welchen drei oder fünf Aequivalente anderer Elemente enthalten sind.

Kekulé legte dann 1857 und 1858 (Ann. **104**, 129 und **106**, 129) dar, dass den Typen selbst eine tiefere Idee („Idee der Typen") zu Grunde liege, derart, dass es einwerthige, zweiwerthige, dreiwerthige, vierwerthige etc. Elemente gebe, welche den entsprechenden „Ersetzungswerth" oder „Verbindungswerth" mit Wasserstoff zeigen; dass also Wasserstoff einwerthig, Sauerstoff zweiwerthig, Stickstoff dreiwerthig und insbesondere Kohlenstoff vierwerthig sei u. s. f.

Die Grundzüge dieser Werthigkeitstheorie (Valenztheorie, Theorie des chemischen Werthes) sind von der anorganischen Chemie her als bekannt vorauszusetzen.

Mit der Aufstellung des Typus CH_4 seitens *Kekulé* und der damit verknüpften Erkenntniss der vierwerthigen Natur des Kohlenstoffs war verwandt die von *Kolbe* 1855 ff. durchgeführte Ableitung der Constitution organischer Verbindungen von der Kohlensäure (nach *Kolbe* C_2O_4, $C = 6$, $O = 8$) durch Austausch des Sauerstoffs gegen organische Radicale (siehe Ann. **113**, 293).

Die in der anorganischen Chemie nicht immer genügend austragsfähige Frage über die Höhe der Valenz der betreffenden Elemente gestaltet sich für die kohlenstoffhaltigen Verbindungen unvergleichlich viel günstiger, weil der **Kohlenstoff** sowohl gegen Wasserstoff wie gegen Chlor und Sauerstoff dieselbe Valenz, **Vierwerthigkeit**, aufweist. Da nun der **Wasserstoff** als Maass der Valenz **einwerthig** ist und auch die constante **Zweiwerthigkeit** des **Sauerstoffs** nicht ernstlich in Frage gestellt ist, so ist die Valenz gerade der drei „organischen" Elemente H, O, C eine relativ sicher begründete, und somit sind die auf dieselbe begründeten Schlüsse recht sichere, um so mehr, als ja schon aus diesen drei Elementen sich die meisten wichtigen Kohlenstoffverbindungen zusammensetzen.

Erklärung der Isomerie. Erforschung der Constitution organischer Verbindungen.

An der Hand der Valenztheorie ist nun die Erscheinung der Isomerie leicht zu verstehen: sie beruht auf einer bei den verschiedenen Isomeren verschiedenen Gruppirung oder Bindung

der Atome im Molecül. Dies ergiebt sich daraus, dass isomere Körper bei chemischen Umwandlungen *ganz verschiedene Atomgruppen* oder Atome *abspalten* oder gegen andere *austauschen*.

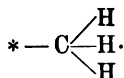
Es erwächst also die weitere Aufgabe, die verschiedene Bindungsweise der Atome im Molecül, d. h. die **chemische Constitution** der Kohlenstoffverbindungen, zu erforschen.

Es ist dies stets nur möglich und statthaft für Verbindungen, deren chemischer Charakter nach den verschiedensten Richtungen hin bekannt ist.

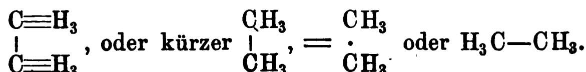
Bei solchen Betrachtungen ist zunächst nur die dem Experiment zugängliche Bindungsweise der Atome im Molecül ins Auge zu fassen, und die Frage, wie weit eine Verschiedenheit der Gruppirung der Atome im Raume in Betracht kommen kann, bei Seite zu lassen. Siehe bezüglich der letzteren S. 21.

Die maassgebenden Gesichtspunkte seien an einigen Beispielen erläutert.

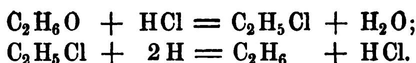
Wird Jodmethyl, CH_3J, mit Natrium in ätherischer Lösung behandelt, so entsteht unter Bildung von Jodnatrium zunächst die Gruppe CH_3, Methyl, welche bei vierwerthigem Kohlenstoff eine „freie Affinität“ (*) besitzen wird:



Die Untersuchung der Moleculargrösse der gebildeten (gasförmigen) Verbindung, des Aethans, früher Methyl genannt, zeigt indessen, dass sie die Formel C_2H_6 ($= 2 . CH_3$) besitzt. Somit haben sich zwei Methylgruppen mit einander verbunden, und es erscheint nicht zweifelhaft, dass dies durch die jedesmalige freie Affinität des Kohlenstoffs bewirkt worden ist. Das gebildete Aethan erhält daher die Constitutionsformel



Das Aethan ist nun aus dem gewöhnlichen Alkohol, C_2H_6O, darstellbar. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff werden in diesem zunächst ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom zusammen gegen ein Atom Chlor ausgetauscht, unter Bildung von C_2H_5Cl, Aethylchlorid. Durch nascirenden Wasserstoff wird dann das Halogen gegen letzteren ersetzt:

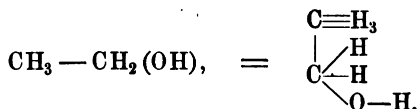


$$C_2H_6O + HCl = C_2H_5Cl + H_2O;$$
$$C_2H_5Cl + 2H = C_2H_6 + HCl.$$

Auch umgekehrt kann man aus dem Aethan durch Behandlung mit Chlor Aethylchlorid, und hieraus Alkohol erhalten.

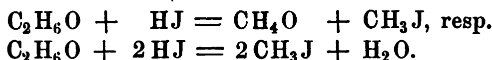
Es ist also an Stelle des einwerthigen Chloratoms ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom getreten. Es erhellt schon hieraus, dass diese zusammen einen einwerthigen Rest —(O—H) bilden, den man „Hydroxyl" oder „Wasserrest" nennt. Dies folgt auch daraus, dass ein Wasserstoffatom im Alkohol sich anders verhält, wie die fünf übrigen, folglich anders gebunden sein wird wie diese. So ist es z. B. gegen Metalle, Säureradicale etc. austauschbar, und wird bei Entfernung des Sauerstoffs mit aus der Verbindung gelöst, während die fünf anderen Wasserstoffatome hiervon nicht berührt werden. Zumal wird auch der Zusammenhang (die Bindung) der beiden Kohlenstoffatome mit (an) einander durch die Wegnahme des Sauerstoffs nicht verändert.

Alle diese Thatsachen führen für den Alkohol zur Constitutionsformel:



$$CH_3 - CH_2(OH), \quad = \quad \begin{array}{l} C{\equiv}H_3 \\ | \\ C \begin{array}{l} -H \\ -H \\ \diagdown O-H. \end{array} \end{array}$$

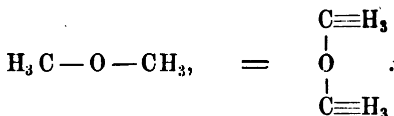
Der nach S. 14 mit dem Alkohol isomere Methyläther, C_2H_6O, weist keine Verschiedenheiten seiner sechs Wasserstoffatome auf. Hingegen wird durch Wegnahme seines Sauerstoffs, etwa bei der Einwirkung von Jodwasserstoff, der Zusammenhang seiner beiden Kohlenstoffatome aufgehoben, unter Bildung von Producten, welche nur je ein Kohlenstoffatom im Molecül enthalten, nämlich (je nach den Bedingungen) von je einem Molecül Jodmethyl und Methylalkohol resp. von zwei Molecülen Jodmethyl:



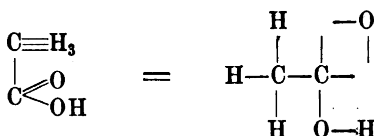
$$C_2H_6O + HJ = CH_4O + CH_3J, \text{ resp.}$$
$$C_2H_6O + 2HJ = 2CH_3J + H_2O.$$

Hieraus muss man schliessen, dass im Methyläther die beiden Kohlenstoffatome nicht direct, sondern nur durch Vermittelung des Sauerstoffs mit einander verbunden sind, so dass durch Wegnahme dieses Bindeglieds die Ursache des Zusammenhaltens der Kohlenstoffatome fortfällt und dieselben sich daher

trennen. Diese Verhältnisse finden ihren Ausdruck in der folgenden Constitutionsformel:



In ganz entsprechender Weise lässt sich aus dem chemischen Verhalten der Essigsäure für diese die Constitutionsformel:



ableiten. Die Gründe für diese Formel seien der späteren Darlegung vorbehalten; sie entspricht in vorzüglicher Weise dem chemischen Verhalten der Essigsäure und erklärt die folgenden Thatsachen: a) dass ein Wasserstoffatom der Essigsäure andere Eigenschaften besitzt als die drei anderen (leicht gegen Metalle ersetzbar ist); b) dass die zwei Sauerstoffatome sich verschieden verhalten, verschieden leicht gegen andere Elemente oder Atomgruppen austauschbar sind; c) dass den zwei Kohlenstoffatomen verschiedene Functionen zukommen, derart, dass das eine (schon mit den zwei Sauerstoffatomen verbundene) leicht Kohlensäure, das andere (mit drei Wasserstoffatomen verbundene) leicht Methan, CH_4, oder Methylverbindungen bildet.

In Anbetracht der unzähligen beobachteten Isomeriefälle ist eine empirische Formel zur Bezeichnung einer organischen Verbindung meist nicht ausreichend; oft giebt erst die Constitutionsformel ein klares Bild ihres Verhaltens und ihrer Beziehungen zu anderen Substanzen. Auf Grund eingehendsten Studiums ist es in den letzten Jahrzehnten für die meisten organischen Verbindungen möglich geworden, die Bindungsweise der Atome in ihrem Molecül zu ermitteln, und dadurch sind vielfach neue Wege zu ihrer Darstellung erschlossen worden. Die ermittelten Constitutionsformeln sind theils sehr einfacher, theils aber auch sehr complicirter Natur, wie z. B. jene der Citronensäure (s. d.) oder des Traubenzuckers (s. d.) zeigen.

Natur des Kohlenstoffs.

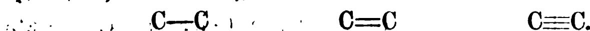
Die auf dem dargelegten Wege gewonnenen theoretischen Anschauungen resp. Erfahrungen über die Natur des Kohlenstoffs sind etwa die folgenden:

1. Das Kohlenstoffatom ist vierwerthig.

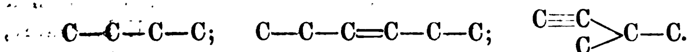
2. Die vier Valenzen sind unter einander gleichwerthig; es giebt nur ein Monosubstitutionsproduct des Methans.

3. Die mit den vier Valenzen verbundenen Atome oder Atomgruppen können nicht ohne Weiteres ihre Plätze mit einander vertauschen. Beweis: es giebt je zwei physicalisch verschiedene Tetrasubstitutionsproducte *C*, *a*, *b*, *c*, *d* des Methans (s. unten).

4. Zwei Kohlenstoffatome können sich unter einander entweder mit einer oder mit zwei oder drei Valenzen verbinden (s. S. 29):



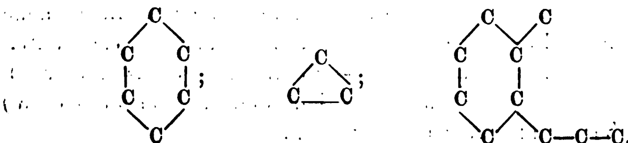
5. In entsprechender Weise können sich drei und mehr Kohlenstoffatome an einander binden unter Bildung sogenannter „Kohlenstoffketten" (s. S. 27), z. B.:



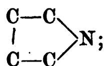
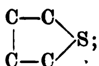
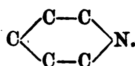
Die Zahl der so verbundenen Atome kann eine sehr grosse und z. B. weit grösser als 30 sein.

6. Diese Verbindungen bilden entweder offene oder ringförmig geschlossene Ketten.

Offene Ketten sind solche, welche ein Anfangs- und ein Endglied haben, wie die sub 5. bezeichneten. *Geschlossene* Ketten oder Atom*ringe* sind hingegen solche Ketten, bei welchen das Anfangs- und das Endglied wieder mit einander verbunden sind (wobei weitere Abzweigungen nicht ausgeschlossen sind); z. B.:



7. Auch **andere** mehrwerthige Elemente können sich an der Bildung solcher Ketten, offener wie geschlossener, betheiligen, z. B.:

Die zur Bezeichnung solcher Ketten oder Ringe benutzten speciellen Figuren (Sechseck etc.) sind nur schematisch, nicht geometrisch aufzufassen; die räumliche Anordnung bleibt zunächst unbestimmt.

8. Ist ein Kohlenstoffatom mit **vier gleichartigen** Atomen oder Atomgruppen verbunden, so wirken seine vier Affinitäten voraussichtlich im Raume gleichmässig, d. i. in gleicher Richtung, wie die in einem *regulären Tetraëder* von dessen Mittelpunkt nach den vier Ecken gezogenen Verbindungslinien. Sind die Atomgruppen ungleich, so werden die Affinitätsrichtungen entsprechende Ablenkungen erfahren und demgemäss durch ein minder symmetrisches Tetraëder dargestellt werden können.

Man kann daher die *Kohlenstoffatome mit* **Tetraëdern** *vergleichen*, deren Ecken ihre Affinitäten resp. Affinitätsrichtungen bedeuten (*van't Hoff*, 1877).

Binden sich zwei Kohlenstoffatome mit je einer Affinität, so entspricht dem die Vorstellung zweier mit einer Ecke verbundenen Tetraëder; sind sie doppelt gebunden, so kann man sich die Tetraëder als mit einer Kante zusammenhängend, und sind sie dreifach gebunden, so kann man sich die Tetraëder als mit einer Fläche zusammenfallend vorstellen. Weiteres hierüber siehe bei „Physicalische Isomerie".

9. Ueber die räumliche Vertheilung der Valenzen und über einen Versuch zur Erklärung von Spannungserscheinungen bei mehrfacher Kohlenstoffbindung vgl. *Baeyer*, B. 18, 2277.

Physicalische Isomerie.

Bei der Aufsuchung der Constitution organischer Verbindungen sind allmälig eine Reihe von Fällen bekannt geworden, bei welchen *zwei oder mehr Verbindungen eine gleiche Constitutionsformel* zugeschrieben werden muss.

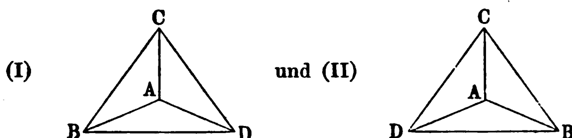
Derartige Substanzen, welche ein gleiches chemisches Verhalten zeigen, sind vielfach auch in den physicalischen Eigenschaften übereinstimmend oder höchst ähnlich. Man hat daher schon früher den Grund ihrer Verschiedenheit nicht auf chemischem, sondern auf physicalischem Gebiet gesucht, und sie dem entsprechend als *„physicalisch isomer"* bezeichnet.

Der oben entwickelte Vergleich der Kohlenstoffatome mit Tetraëdern hat die Möglichkeit geboten, sich ein Bild von den Ursachen derartiger feineren Isomerien zu entwerfen. Die bezüglichen Anschauungen sind von *van't Hoff* ausgesprochen und insbesondere von *Wislicenus* weiter entwickelt worden.

Vgl. *van't Hoff*, Dix années dans l'histoire d'une théorie, Rotterdam 1887; *J. Wislicenus*, Räumliche Anordnung der Atome, Leipzig, Hirzel, 1887; B. 20, Ref. 448; Ann. 248, 281 ff.; ferner *Baeyer*, B. 18, 2277; Ann. 245, 103; *Auwers* und *Victor Meyer*, B. 21, 784, 946; *V. Meyer*, B. 21, 265, 288 u. s. f.

Kurz angedeutet sind es etwa die folgenden:

1. Ist *ein* Kohlenstoffatom mit vier unter sich verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden, d. h. ist es *„asymmetrisch"*, so ist chemisch nur ein solcher Fall möglich: eine chemische Isomerie ist nicht denkbar. Dennoch kann es (siehe S. 20) zwei physicalisch verschiedene Tetrasubstitutionsproducte dieser Art geben. Stellt man sich dieselben unter dem Bilde von Tetraëdern vor, welche auf die Ebene dieses Papiers projicirt und mit der das gleiche Atom (etc.) bindenden Ecke (A) auf den Beobachter zu gerichtet sind, und bezeichnet man die gebundenen Atome (etc.) mit A, B, C, D, so erkennt man, dass räumlich zwei Configurationen möglich sind:



Die beiden Bilder sind nicht congruent, vielmehr ist das eine das Spiegelbild des anderen. Die Reihenfolge von B über C nach D geht im ersteren Fall in gleicher Richtung wie der Zeiger einer Uhr, im zweiten Fall entgegengesetzt.

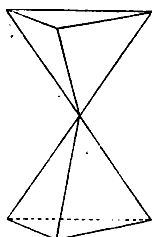
Ist daher von der räumlichen Anordnung dieser Atome (etc.) B, C, D irgend eine physicalische Eigenschaft abhängig, z. B. das optische Drehungsvermögen (s. S. 37), so wird sich diese Eigenschaft in den beiden Fällen in entgegengesetzter Weise zeigen; ist die durch (I) dargestellte Verbindung optisch rechtsdrehend, so wird die andere linksdrehend sein u. s. f.

Hierdurch erklärt sich in sehr einfacher Weise die Existenz von isomeren Verbindungen, welche sich nur durch ihre opti-

schen Eigenschaften von einander unterscheiden. Weiteres siehe bei Milchsäure.

2. Sind *zwei* Kohlenstoffatome mit *je einer Affinität* an einander gebunden, und dabei asymmetrisch, so können sich die sub 1. besprochenen Verhältnisse in mannigfacherer Form wiederholen (siehe bei „Weinsäure").

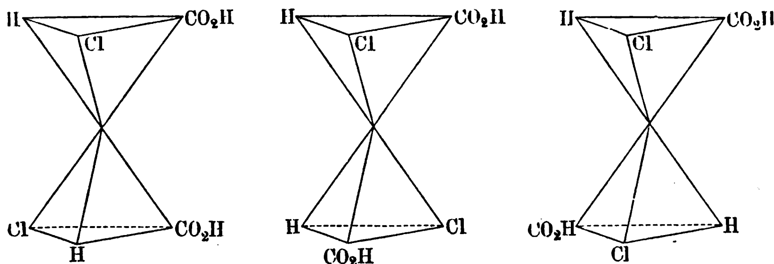
Zwei mit je einer Affinität verbundene Kohlenstoffatome werden räumlich folgendermaassen wiedergegeben:



, oder symbolisch:



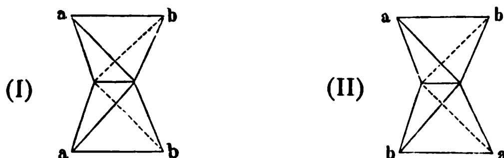
Im Allgemeinen hat man in diesem Fall anzunehmen, dass die zwei Atome um ihre gemeinsame Achse unabhängig von einander rotiren können. Immerhin werden die an das eine Kohlenstoffatom gebundenen Atome auf die an das andere gebundenen nach Maassgabe ihrer gegenseitigen Anziehung eine orientirende Wirkung ausüben, zufolge deren eine sogenannte *„begünstigte"* Stellung besonders häufig eingenommen werden wird. Seien die an die Kohlenstoffatome beiderseits gebundenen Gruppen H, Cl und CO_2H, wie dies bei Dichlorbernsteinsäure, $CO_2H—CHCl—CHCl—CO_2H$, der Fall ist, so werden bei gegebener Reihenfolge der Substituenten (abgesehen von Zwischenlagen) drei Configurationen möglich sein, nämlich:



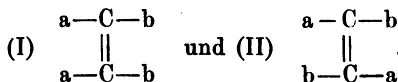
aber bei der starken Anziehung zwischen Wasserstoff und Chlor wird die erste dieser Configurationen die begünstigte, die besonders häufig eingenommene sein.

Möglicherweise können die richtenden Wirkungen der letztbesprochenen Anziehungskräfte in gewissen Fällen die freie Drehung geradezu aufheben. Hierhin gehörige Fälle sind bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bekannt.

3. Sind *zwei* Kohlenstoffatome durch *je zwei Affinitäten* mit einander verbunden, d. h. sind die Tetraëder mit je einer Kante vereinigt, so besitzt das System keine freie Beweglichkeit mehr. Bindet jedes der Kohlenstoffatome dann zwei verschiedene Atome oder Atomgruppen, a und b, so können bei chemisch gleicher Bindung wiederum zwei Isomere durch die ungleiche Vertheilung von a und b zu Stande kommen, entsprechend folgenden Gebilden:



oder abgekürzt:

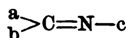


In (I) befindet sich a zu a in *„correspondirender“*, „plansymmetrischer“, („Γ cis“), in (II) hingegen in *„centrisch symmetrischer“* oder „axialsymmetrischer“ („Γ cistrans“) Stellung.

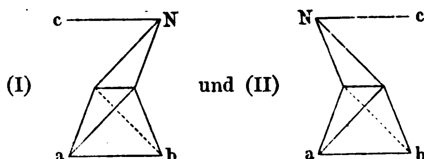
Man kann sich sehr wohl vorstellen, dass die Gruppen (Atome) a und b sich im einen Fall stärker beeinflussen werden als im anderen, und dadurch auch grössere physicalische Verschiedenheiten veranlasst werden können.

Mittelst der dargelegten Anschauungsweise findet z. B. die interessante Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure (s. d.) eine einleuchtende Erklärung, und ihre Bedeutung wird durch den Umstand erhöht, dass sie zur Auffindung anderer Isomeriefälle bei ungesättigten Verbindungen (Chlorpropylen, Chlorkrotonsäure etc.) geführt hat.

4. Auch ein Stickstoffatom kann Veranlassung zu einer Isomerie geben, falls seine drei Affinitäten nicht in der Ebene wirken, sondern in ähnlicher Richtung, wie von einer Ecke eines Tetraëders zu den drei anderen Ecken hin. Von der Verbindung



sind alsdann folgende zwei Arten räumlicher Anordnung denkbar:



oder schematisch:



und entsprechend dem ad 3. Erwähnten kann man sich auch hier sehr wohl vorstellen, dass die Gruppen (Atome) a und c sich im einen Fall stärker beeinflussen werden als im anderen und dadurch auch äussere Verschiedenheiten der durch die zwei Formeln repräsentirten Substanzen veranlassen können.

Diese Auffassung dient besonders zur Erklärung der bei Ketoximen (s. d.) beobachteten Isomerien.

Vgl. *Hantzsch* und *Werner*, B. **23**, 1; *V. Meyer*, B. **23**, 567.

Für die in diesem Abschnitt besprochene Art der Isomerie hat man auch die Bezeichnungen: „*geometrische Isomerie*", „*Stereoisomerie*", sowie „*Alloisomerie*" eingeführt.

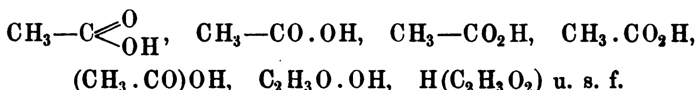
Umgekehrt sind aber auch zahlreiche Fälle bekannt geworden, in welchen man ein und derselben Substanz je nach ihren Reactionen mit gleicher Berechtigung zwei verschiedene Constitutionsformeln beilegen kann. Man hat derartige Formeln als „*tautomere*" bezeichnet. Näheres siehe bei den „Cyanverbindungen, Abschnitt F.".

Rationelle Formeln.

In der Schreibweise der Constitutionsformeln sind die verschiedenartigsten Variationen und Abkürzungen zulässig, je nach den Beziehungen, die man in den Vordergrund stellen will. Es kommt auf die räumliche Anordnung auf dem Papier, etwa behufs symmetrischer Gestaltung der Formel, meist nicht an.

Eine abgekürzte Constitutionsformel, die immerhin noch mehr chemische Beziehungen andeutet als eine empirische Formel, heisst eine rationelle, z. B.: $C_2H_5.OH$, Alkohol; $(CH_3)_2O$, Methyläther.

Für die Essigsäure kann man statt der auf S. 19 gegebenen Constitutionsformel die folgenden rationellen Formeln benutzen:



$$CH_3{-}C{\lessdot}^{O}_{OH},\quad CH_3{-}CO.OH,\quad CH_3{-}CO_2H,\quad CH_3.CO_2H,$$
$$(CH_3.CO)OH,\quad C_2H_3O.OH,\quad H(C_2H_3O_2) \text{ u. s. f.}$$

Homologie.

Durch Ersetzung von Wasserstoff im Methan gegen 1, 2, 3 oder 4 Atome Chlor entstehen die **Substitutionsproducte** desselben, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4. In diesen kann das Halogen wieder gegen Sauerstoff (Cl gegen OH, 2 Cl gegen O, 3 Cl gegen O und OH) ausgetauscht werden. Man gelangt so zu den folgenden Verbindungen:



$CH_3.OH$	CH_2O	$CHO.OH$ oder CH_2O_2
Methylalkohol	Formaldehyd	Ameisensäure.

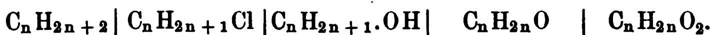
Ganz analoge Verbindungen leiten sich von dem dem Methan sehr ähnlichen Aethan, C_2H_6 (S. 17), ab, die jenen in den chemischen Eigenschaften jedesmal ganz analog sind, dabei von ihnen in der Zusammensetzung um je CH_2 differiren.

Dasselbe wiederholt sich bei Verbindungen mit drei und mehr Kohlenstoffatomen. So correspondiren dem Methan und Aethan ein Propan, C_3H_8, Butan, C_4H_{10} u. s. f.; dem Methylalkohol und Aethylalkohol Propylalkohol, $C_3H_7.OH$ u. s. f.

Substanzen, welche eine solche Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 oder einem Multiplum von CH_2 zeigen und einander im chemischen Verhalten sehr ähnlich sind, nennt man **homolog**, und ordnet sie in „**homologe Reihen**" ein, z. B.:

CH_4 Methan	CH_3Cl Chlormethyl	$CH_3.OH$ Methylalkohol	CH_2O Formaldehyd	CH_2O_2 Ameisensäure
C_2H_6 Aethan	C_2H_5Cl Chloräthyl	$C_2H_5.OH$ Aethylalkohol	C_2H_4O Acetaldehyd	$C_2H_4O_2$ Essigsäure
C_3H_8 Propan	C_3H_7Cl Chlorpropyl	$C_3H_7.OH$ Propylalkohol	C_3H_6O Propionaldehyd	$C_3H_6O_2$ Propionsäure
C_4H_{10} Butan	C_4H_9Cl Chlorbutyl	$C_4H_9.OH$ Butylalkohol	C_4H_8O Butyraldehyd	$C_4H_8O_2$ Buttersäure.

Allgemein kann man also für diese Reihen folgende Formeln geben:



$$C_nH_{2n+2} \mid C_nH_{2n+1}Cl \mid C_nH_{2n+1}.OH \mid C_nH_{2n}O \mid C_nH_{2n}O_2.$$

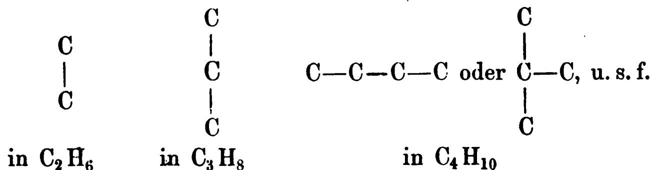
Die Homologie ist ein höchst wichtiges Hülfsmittel beim Studium der organischen Chemie, da die zu einer homologen Reihe gehörenden Verbindungen fast stets völlig *analoge Eigenschaften* zeigen, und so das Studium eines einzigen Gliedes oft für die ganze Reihe ausreichend ist.

In physicalischer Beziehung beobachtet man mit steigender Kohlenstoffatomzahl eine Abnahme der Flüchtigkeit und Zunahme der Tendenz, flüssig resp. fest zu werden. So z. B. ist C_3H_8 noch gasförmig, C_5H_{12} bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, $C_{10}H_{22}$ noch flüssig, aber schon von ziemlich hohem Siedepunkte (173°); $C_{20}H_{42}$ fest; letzteres siedet erst über 300°. Desgleichen ist die Ameisensäure flüssig, die entsprechende Säure mit 16 Kohlenstoffatomen fest; erstere siedet bei 99°, letztere über 300°.

Die Homologie hat ihre tiefere Ursache. Sämmtliche Homologen des Methans, CH_4, enthalten das Maximum von Wasserstoffatomen, welche von der betreffenden Anzahl von Kohlenstoffatomen überhaupt aufgenommen werden können. Es sind dies $2n + 2$ Wasserstoffatome auf n Kohlenstoffatome.

Wie man nun das Aethan aus dem Methan durch Ersatz von Wasserstoff gegen die einwerthige Gruppe CH_3 ableiten kann, so dass die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 als Folge der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs erscheint, so leiten sich alle höheren Kohlenwasserstoffe dieser Reihe aus den kohlenstoffärmeren durch fortgesetzten Austausch von H gegen CH_3 ab, so dass die Formel aller höheren Homologen wird: $CH_4 + (n-1).CH_2$, d. i. C_nH_{2n+2}. Die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs ist also überhaupt offenbar die Ursache der Homologie.

Der Zusammenhang der Kohlenstoffatome muss dabei durch sie selbst bedingt sein, da der Wasserstoff als ein einwerthiges Element denselben nicht bewirken kann. Die Kohlenstoffatome sind daher in allen höheren Kohlenwasserstoffen gleichsam kettenförmig mit einander verbunden (S. 20), wie folgende graphische Darstellungen zeigen:



In der Art der Verbindung der Kohlenstoffatome können verschiedene Fälle eintreten (Isomerien). Siehe Kohlenwasserstoffe der Methanreihe.

Gesetz der paaren Atomzahlen.

Die Anzahl der Wasserstoffatome in obigen Kohlenwasserstoffen ist stets durch zwei theilbar. Werden dieselben also auch theilweise gegen andere Elemente ersetzt, so muss doch die Summe der unpaarwerthigen Elemente (Cl, N, P) und der restirenden Wasserstoffatome zusammen zufolge der Aequivalenzverhältnisse eine gerade Zahl bleiben.

Radicale.

Der Begriff der Radicale hat sich im Laufe der Entwickelung der chemischen Theorien mehrfach geändert. Man bezeichnete als solche nach *Liebig* in freier Form existenzfähige Atomgruppen, welche die Rolle von Elementen spielen, sich wie diese mit Elementen und unter einander vereinigen können und von einer Verbindung durch Austausch in andere übertragen lassen.

Später liess man die Forderung, dass solche Radicale in freier Form existenzfähig sein müssten, fallen und bezeichnete sogar als Radicale häufig kurzweg die „bei gewissen Zersetzungen gerade unangegriffen bleibenden Reste“.

Man pflegt jedoch jetzt nur diejenigen Atomgruppen als Radicale zu bezeichnen, welche in einer grösseren Anzahl sich von einander ableitender Verbindungen wiederkehren und in denselben gewissermaassen die Rolle eines einfachen Elementes spielen, z. B. CH_3, Methyl, C_2H_3O, Acetyl, wobei die Frage nach ihrer Existenzfähigkeit in isolirtem Zustande nicht weiter in Betracht kommt. Das Radical Methyl ist z. B. nicht in freier Form bekannt; da, wo man seine Bildung erwarten sollte, entsteht nach S. 17 das Aethan, CH_3-CH_3 (Dimethyl).

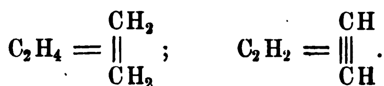
Solche Radicale können ein-, zwei-, drei- etc. -werthig sein, je nach der Anzahl einwerthiger Atome, welche sie zu ersetzen im Stande sind oder mit denen zusammen sie eine gesättigte Verbindung bilden; z. B. $(C_2H_4)''$, „Aethylen“, zweiwerthig; $(C_3H_5)'''$, „Glyceryl“, dreiwerthig; desgleichen $(CH)'''$, „Methin“ oder „Methenyl“, dreiwerthig u. s. f.

Die einwerthigen Reste C_nH_{2n+1}, Methyl, Aethyl etc., welche die Radicale der einwerthigen Alkohole $C_nH_{2n+1}.OH$ sind, werden vielfach als *Alkyle*, die zweiwerthigen Reste C_nH_{2n} als *Alkylene* bezeichnet.

Eintheilung der Kohlenwasserstoffe etc.

Die vorhin abgeleiteten Kohlenwasserstoffe etc. nennt man gesättigte Verbindungen, da sie sich nicht weiter mit Wasserstoff vereinigen können. Ausser ihnen giebt es aber auch wasserstoffärmere oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe etc., z. B. C_2H_4, Aethylen, C_2H_2, Acetylen, welchen wieder homologe Reihen entsprechen.

Man erklärt, wie später darzulegen, die Constitution derselben bei offener Kohlenstoffkette durch Annahme einer mehrfachen Bindung zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen, z. B.:



Aus diesen verschiedenen Kohlenwasserstoffen als Muttersubstanzen leiten sich durch Austausch von Wasserstoff gegen Halogen, Sauerstoff, Stickstoff etc. die verschiedensten Verbindungen: Substitutionsproducte, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren etc. (s. S. 26), ab.

Zu einer anderen Classe von Kohlenwasserstoffen gehört das (besonders wichtige) Benzol, C_6H_6, welches acht Wasserstoffatome weniger enthält als Hexan, C_6H_{14}. Ueber seine Constitution hat man sich die Vorstellung gebildet, dass in ihm eine in sich zurücklaufende, d. h. geschlossene, ringförmige Kette von sechs Kohlenstoffatomen vorhanden sei (s. Benzolderivate). Von diesem Benzol leiten sich wieder eine sehr grosse Reihe der verschiedensten homologen und analogen Kohlenwasserstoffe, und auch Substitutionsproducte, Alkohole, Aldehyde, Säuren und sonstige Derivate ab. Das Benzol ist somit in ähnlicher Weise Muttersubstanz für eine grosse Anzahl organischer Substanzen, wie das Methan.

Ein Gleiches wie für das Benzol gilt für eine ganze Anzahl von Substanzen, deren chemische Natur dadurch charakterisirt

ist, dass sie eine geschlossene (ringförmige) Atomkette enthalten. Es sind dies das

a) Trimethylen, C_3H_6, Tetramethylen, C_4H_8, Pentamethylen, C_5H_{10};

von stickstoffhaltigen Verbindungen das

b) Pyridin, C_5H_5N,

eine stark basische, aber dem Benzol in vielen Beziehungen sehr ähnliche Substanz; ferner das

c) Furfuran, C_4H_4O, Pyrrol, C_4H_5N, Thiophen, C_4H_4S, Pyrazol, $C_3H_4N_2$, Thiazol, C_3H_3NS, u. s. f.

Einige letzterer Verbindungen sind dem Benzol, andere dem Pyridin täuschend ähnlich, übrigens theilweise nur in Form von Derivaten bekannt. Sie alle sind, ähnlich wie das Benzol, Muttersubstanzen für oft grosse Reihen von Abkömmlingen.

Die seither übliche Eintheilung der organischen Verbindungen ist die folgende:

1. Methanderivate oder Fettkörper, *aliphatische Verbindungen* (von ἀλοιφή = Fett, so genannt, weil die Fette und manche aus ihnen erhältliche Verbindungen hierhin gehören). Diese Classe umfasst alle Kohlenstoffverbindungen mit offenen Ketten.

2. Benzolderivate oder aromatische Verbindungen. Unter Beibehaltung dieser Abtheilungen sollen die oben sub a) und c) bezeichneten Verbindungen zu Schluss der Abtheilung 1. behandelt werden, da sie gewissermaassen den Uebergang von den fetten zu den aromatischen bilden, während das Pyridin und seine Derivate aus didactischen Gründen erst im Anschluss an die Benzolderivate behandelt werden sollen.

Physicalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

Die physicalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen besitzen für ihre Charakterisirung oft grosse Wichtigkeit. Sie weisen häufig mehr oder weniger gesetzmässige Beziehungen zur Zusammensetzung und Constitution der Körper auf.

Einige bezügliche Bemerkungen mögen hier eine Stelle finden.

Farbe.

Die meisten organischen Verbindungen sind farblos; die jodhaltigen Verbindungen (z. B. CJ_4) zuweilen (roth, gelb) gefärbt, Nitroverbindungen sind häufig gelb oder roth. Manche Stoffe werden durch den Eintritt der salzbildenden Gruppen NH_2 oder OH zu Farbstoffen oder deren Leukoverbindungen, z. B. Triphenylcarbinol, Thiodiphenylamin, Azobenzol (vgl. *Witt*, B. 9, 522).

Löslichkeit.

Die Kohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsproducte sind in Wasser wenig oder gar nicht löslich. Von den Alkoholen lösen sich die Anfangsglieder der jedesmaligen homologen Reihen meist leicht in Wasser (Methyl-, Aethylalkohol, Glycerin), die höheren Homologen werden bald schwer löslich und unlöslich. Höherwerthige Alkohole (Mannit) lösen sich leicht in Wasser; dagegen sind sie im Gegensatz zu den einwerthigen meist in Aether unlöslich. Aldehyde, Ketone, Säuren verhalten sich den Alkoholen ähnlich. — Die Benzolderivate sind in der Regel in Wasser (und Alkohol) weniger löslich wie die entsprechenden Fettkörper.

In Alkohol lösen sich die meisten organischen Verbindungen, in Aether die grosse Mehrzahl.

Specifisches Gewicht und Molecularvolum.

Die specifischen Gewichte isomerer Verbindungen sind verschieden. Diejenigen der normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, beim Schmelzpunkt bestimmt, nähern sich, mit steigendem Kohlenstoffgehalte wachsend, einer bestimmten Grenze (etwa 0,78), die schon bei $C_{16}H_{34}$ fast erreicht ist (s. Paraffine).

Die specifischen Gewichte der normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2} nähern sich (von C_{12} an) gleichfalls, aber abwärts steigend und langsamer, dieser Grenze ($C_{18}H_{36}$ und $C_{18}H_{34}$, spec. Gew. 0,791 und 0,802). Die specifischen Gewichte der einbasischen fetten Säuren, anfangs grösser als 1, sinken wiederum mit wachsendem Kohlenstoffgehalt und nähern sich auch jenem Grenzwerthe, nur in weit langsamerem Maasse als die Kohlenwasserstoffe.

Das Molecularvolum ist der Quotient aus Moleculargewicht und specifischem Gewicht. = mol. Gew. x sp.

Durch Vergleich der Molecularvolume von Flüssigkeiten unter gleichartigen Verhältnissen, nämlich bei ihren Siedetemperaturen, beobachtete *H. Kopp* schon vor längerer Zeit (Ann. **46**, 212; **92**, 1; **94**, 269; **96**, 171 etc.) an dem damals vorhandenen Material gewisse, annähernd gültige Gesetzmässigkeiten, die sich in den Satz zusammenfassen liessen, dass das Molecularvolum einer Verbindung gleich der Summe der Atomvolume der einzelnen sie zusammensetzenden Elemente sei. So fand sich in homologen Reihen ein Zuwachs von etwa 22 für jedes CH_2, und in ähnlicher Weise schien es möglich, aus dem Molecularvolum der Verbindungen das Atomvolum der einzelnen sie zusammensetzenden Elemente abzuleiten. Für Kohlenstoff ergab sich dasselbe zu 11, für Wasserstoff zu 5,5. Für die mehrwerthigen Elemente, speciell für Sauerstoff und Stickstoff, berechneten sich aus den verschiedenen Verbindungen derselben verschiedene Werthe, und zwar schienen dieselben von der Art der Bindung dieser Elemente abzuhängen, derart, dass z. B. der doppelt an Kohlenstoff gebundene Sauerstoff mit dem Volum 12,2, der einfach an Kohlenstoff gebundene mit dem Volum 7,8 in die Verbindungen eintrete.

Nach neueren Untersuchungen, welche sich über ein durch neue Entdeckungen beträchtlich vergrössertes Material erstrecken, haben die aufgestellten Gesetzmässigkeiten nur annähernd Gültigkeit. So haben isomere Körper kein gleiches, sondern ein etwas verschiedenes Molecularvolum. Bei ungesättigten Verbindungen scheint jede doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen das Molecularvolum zu erhöhen. Verbindungen mit ringförmiger Kohlenstoffbindung (S. 20) haben ein erheblich geringeres Molecularvolum, als die isomeren Verbindungen mit offener Kette und einer doppelten Kohlenstoffbindung (*Horstmann*, B. **20**, 766). Aber selbst bei gleichartiger Bindung der Atome haben isomere Körper verschiedenes Molecularvolum, z. B. Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid (*Städel*), deren Molecularvolume sich um 4 Proc. ihres Werthes unterscheiden.

Es geht daraus hervor, dass die Molecularvolume organischer Verbindungen anscheinend von zweierlei Einflüssen bedingt sind: der eine ist „additiver“ Natur: die Atomvolume addiren sich entsprechend den von *Kopp* gegebenen Gesetzmässigkeiten, der andere ist „constitutiver“ Natur: es wird eine Verschiedenheit der Raumerfüllung durch die Art der chemischen Bindung der verschiedenen Elemente verursacht.

Man vergl. *Thorpe*, Ch. Soc. J. **37** (1880), 141 ff.; *Lossen* und seine Schüler, Ann. **211**; **214**; **221**; **233**; **254**; *Schiff*, Ann. **220**; *Städel*, B. **15**, 2559; *Horstmann*, B. **19**, 1579; *Kopp*, Ann. **250**, 1 und Andere.

Siedepunktsregelmässigkeiten.

1. Bei homologen Verbindungen steigt der Siedepunkt mit wachsendem Moleculargewichte, und zwar bei analoger Constitution für jedes CH_2 um eine anfangs constante (19 bis 20° in der Reihe des Methylalkohols und der Ameisensäure, 30° in der Reihe der im Kerne methylirten Benzole), später mit steigendem Kohlenstoffgehalte abnehmende Grösse (s. Methanreihe).

2. Die einander entsprechenden normalen Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2} haben nahe benachbarte Siedepunkte (z. B. $C_{18}H_{38}$ 181,5°, $C_{18}H_{36}$ 179°, $C_{18}H_{34}$ 184°).

Ueber den Zusammenhang zwischen Siedetemperatur und chemischer Constitution vgl. z. B. B. 23, 1468.

3. Bei isomeren Verbindungen hat in der Fettreihe die normale Verbindung den höchsten Siedepunkt; je mehr die Kohlenstoffkette verzweigt ist, desto niedriger ist der Siedepunkt (siehe Kohlenwasserstoffe C_5H_{12} und Säuren $C_5H_{10}O_2$).

4. Eintritt von Halogen erhöht meist den Siedepunkt beträchtlich, der des ersten Chloratoms z. B. um etwa 60°, jener der folgenden weniger stark (s. z. B. gechlorte Methane oder Essigsäuren).

5. Vergleicht man hydroxylhaltige Verbindungen mit denjenigen Substanzen, von welchen sie sich ableiten, so beobachtet man, dass durch den Eintritt des Hydroxyls eine beträchtliche Erhöhung des Siedepunktes bewirkt wird, und dass eine Fähigkeit der Muttersubstanz, unzersetzt zu destilliren, der hydroxylirten Verbindung häufig fehlt. So ist die Propionsäure flüchtig, aber die Milchsäure (Oxypropionsäure) nicht.

6. Der Siedepunkt der Aether (s. d.) liegt beträchtlich niedriger als derjenige der isomeren Alkohole (Aethyläther, Siedepunkt 35°, und Butylalkohol, Siedepunkt 117°), oder selbst als derjenige der correspondirenden Alkohole (Aethylalkohol, Siedepunkt 78°). Aehnliches zeigt sich für die aus den Alkoholen durch Austausch von Hydroxyl gegen SH oder NH_2 erhaltenen Verbindungen (Mercaptan, $C_2H_5.SH$, Siedepunkt 36°; Aethylamin, $C_2H_5.NH_2$, Siedepunkt 18°); ferner für die Glycole und ihre inneren Aether (Glycol, Siedepunkt 197°, Aethylenoxyd, Siedepunkt 13°).

7. Aromatische Ortho-Biderivate sind leichter flüchtig, wie die isomeren Para-Derivate u. s. f.

8. Manche Substanzen sind bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig, wohl aber, wenn man Luftleere anwendet. Hierdurch

werden die Siedepunkte um etwa 100^0 und mehr herabgedrückt. Ueber die Beziehungen zwischen Siedepunkt und Druckverminderung vgl. z. B. B. **23**, 1254.

Fractionirte Destillation.

Die Trennung von zwei Substanzen, welche ungleiche Siedepunkte besitzen, durch Destillation ist nur dann leicht ausführbar, wenn die Siedepunkte sehr verschieden sind. Liegen sie aber nur wenig, z. B. um 10 bis 30^0, aus einander, so ist beim Siedepunkte der niedriger siedenden Flüssigkeit die Dampftension der höher siedenden bereits so beträchtlich, dass dieselbe mit der ersteren theilweise überdestillirt. Daher beobachtet man in solchen Fällen ein continuirliches Steigen des Thermometers ohne Stationärwerden bei bestimmtem Siedepunkte und eine allmälige (nicht sprungweise) Veränderung der Zusammensetzung des Destillates.

Man muss in solchen Fällen „fractionirt“ destilliren, d. h. das Destillat nach Maassgabe der Zunahme des Siedepunktes in einzelne, gesondert aufzufangende Fractionen (z. B. von 5 zu 5^0) theilen und jede derselben nachher für sich wieder destilliren, indem man das gleiche Verfahren wiederholt und Zusammengehöriges auch wieder in gleicher Fraction sammelt. Dieses Verfahren ist zu wiederholen, bis die mittleren Fractionen durch die Operation sich zerlegt haben in den niedriger und den höher siedenden Bestandtheil, d. h. bis die Trennung der letzteren erreicht ist.

Zur Erleichterung der Operation benutzt man Vorrichtungen, durch welche ein partielles Condensiren des Dampfes bewirkt wird, wobei vorzugsweise der Dampf der höher siedenden Flüssigkeit sich verdichtet (Fractioniraufsätze von *Wurtz*, *Linnemann*, *Glinsky*, *Henninger*, *Le Bel*, *Hempel*, *Warren*). Im Grossen sind auf entsprechendem Principe beruhende Apparate, „Colonnenapparate“, „Dephlegmatoren“, zur Trennung der Benzolkohlenwasserstoffe und zur Reinigung des Alkohols in Anwendung.

Selbst bei Flüssigkeiten, deren Siedepunkte relativ weit aus einander liegen, können Verhältnisse eintreten, welche eine Trennung durch fractionirte Destillation sehr erschweren oder unmöglich machen. Als Beispiel für letzteren Fall sei erwähnt, dass ein Gemenge von 2 Vol. Wasser und 3 Vol. Amylalkohol (Siedepunkt 135^0) constant bei 96^0, ein solches von Schwefelkohlenstoff und Wasser bei 43^0 siedet.

Wenn zwei Substanzen, welche sich nicht mischen oder bei der Mischung ihre Dampfspannungen nicht ändern, zusammen destilliren, so verhalten sich die übergehenden Mengen für jeden Bestandtheil, wie die Producte aus den Dampftensionen bei der Siedetemperatur der Mischung und den Dampfdichten ($G : g = MP : mp$, wobei m das Moleculargewicht, g das Gewicht im Destillate, p die Dampfspannung bei der Siedetemperatur der Mischung für die eine, M, G, P die entsprechenden Grössen für die andere Verbindung ausdrücken). (Gesetz von *Wanklyn*, bestätigt von *Berthelot* und *Thorpe*.) Da bei Gasen und Dämpfen das Moleculargewicht dem specifischen Gewichte proportional ist, so kann man nach jener Gesetzmässigkeit aus den beobachteten Mengenverhältnissen, in welchen zwei Substanzen überdestilliren, das Moleculargewicht eines Körpers berechnen, wenn das Moleculargewicht des anderen (z. B. Wasser) bekannt ist (*Naumann*).

Schmelzpunktsregelmässigkeiten.

1. In homologen Reihen beobachtet man mehrfach, dass der Schmelzpunkt der auf einander folgenden Glieder derartig abwechselnd steigt und fällt, dass die Glieder der Reihe mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, als die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Glieder, während die Schmelzpunkte der Verbindungen sowohl mit unpaarer wie mit paarer Kohlenstoffatomzahl, für sich betrachtet, regelmässig steigen (Reihe der Ameisensäure) oder auch zum Theil fallen (Reihe der Bernsteinsäure).

2. Unter den isomeren Biderivaten des Benzols haben die *p*-Verbindungen den höchsten Schmelzpunkt und sind oft fest, während die *m*- und *o*-Verbindungen noch flüssig sind. Die Verlängerung der Seitenketten bewirkt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

3. Bei Säureestern haben häufig die Methylester einen höheren Schmelzpunkt wie die Aethylester, und diese wieder einen höheren wie die Propylester etc. (z. B. Oxalsäure-methylester fest; -äthylester flüssig).

4. Der Schmelzpunkt eines Gemisches zweier Substanzen ändert sich mit der Zusammensetzung desselben derart, dass bei einer bestimmten Zusammensetzung ein Minimum des Schmelzpunktes erreicht wird, welches niedriger liegt, als der Schmelzpunkt des niedrigst schmelzenden Bestandtheiles. Als Beispiele seien erwähnt ein Gemisch der Stearin- und Palmitinsäure, welches früher wegen des niedrigen Schmelzpunktes für eine besondere Säure („Margarinsäure") gehalten wurde; oder von *p*- und *m*-Oxybenzoësäure, Sm.-P. 210 und 290°, deren Gemisch (zu gleichen Theilen) bei 143 bis 152° schmilzt.

Schon sehr geringe Beimengungen sind häufig im Stande, den Schmelzpunkt einer Verbindung erheblich herabzudrücken.

Die Constanz des Schmelzpunktes einer Substanz bei wiederholtem Umkrystallisiren bietet daher ein werthvolles Kriterium für ihre Reinheit.

5. Ueber Schmelzpunktsregelmässigkeiten organischer Verbindungen vgl. z. B. B. **23**, 2239.

Electrisches Verhalten.

Die electrische Leitfähigkeit organischer Säuren in Lösung bei progressiver Verdünnung bietet nach *Ostwald* ein Mittel, die Stärke (Affinitätsgrösse) dieser (wie auch unorganischer) Säuren zu ermitteln. Näheres siehe in *Ostwald's* „Grundriss der allgemeinen Chemie", Leipzig 1889.

Neutralisationswärme.

Der Wärmewerth der Neutralisation organischer Säuren durch Natronlauge in wässeriger Lösung ist für die organischen Carbonsäuren (solche, welche Carboxyl enthalten), sofern ihre Salze durch Wasser nicht zersetzt werden, ein annähernd gleicher (in der Regel etwas grösser als 12000 Cal.). Phenole geben einen nur etwa halb so grossen Wärmewerth, während letzterer für gewöhnliche Alkohole unter denselben Bedingungen nur verschwindend klein ist. Diese Verhältnisse können benutzt werden zur Erkennung der Function des Hydroxyls in einer zu untersuchenden Verbindung. Der Eintritt negativer Radicale (wie NO_2) in ein Phenol, durch welche es zu einer wirklichen Säure wird, ist auch von einer Erhöhung der Neutralisationswärme begleitet (*Berthelot*).

Verbrennungswärme und Bildungswärme.

Beim Vergleiche der Verbrennungswärmen, auf je ein Molecül Substanz bezogen, beobachtet man gleichfalls gewisse Regelmässigkeiten. So z. B. steigt die Molecularverbrennungswärme in den meisten homologen Reihen für jedes Kohlenstoffatom um 1500 bis 1600 Cal.

Bei isomeren Verbindungen ist die Verbrennungswärme gleich, wenn ihre chemische Natur eine gleichartige ist, z. B. bei Essigsäuremethylester und Ameisensäureäthylester; hingegen verschieden, wenn die Constitution verschieden ist; z. B. ist die des Acetons grösser, als die des Allylalkohols, die des Dipropargyls beträchtlich höher, als die des Benzols.

Aus der Verbrennungswärme berechnet sich die **Bildungswärme** einer Substanz. Dieselbe scheint mit der Constitution in nahem Zusammenhange zu stehen, doch sind die bezüglichen Gesetzmässigkeiten bisher noch nicht klar gestellt. Vergl. *Thomsen*, Thermochemische Untersuchungen, Bd. 4, Leipzig, und *Brühl*, J. pr. Ch. **35**, 181, 209.

Optisches Verhalten.

I. Brechungsvermögen.

Als *Molecularrefraction* bezeichnet man den Ausdruck $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ (n = Brechungsindex, P = Moleculargewicht, d = Dichte), welcher von der Temperatur nahezu unabhängig ist. Dieser Werth verändert sich bei gleichartigen Zusammensetzungsdifferenzen um annähernd gleich grosse Beträge. Er ist fast gleich bei stellungsisomeren Körpern, wie Propyl- und Isopropylalkohol, ungleich bei sättigungsisomeren, wie Aceton und Allylalkohol. Die Molecularrefraction einer Verbindung ist annähernd gleich der Summe der elementaren Atomrefractionen. Die einwerthigen Elemente besitzen constante Atomrefractionen, bei den mehrwerthigen, wie Kohlenstoff oder Sauerstoff, hängt die Atomrefraction von der Bindungsweise ab und wird durch sogenannte doppelte oder dreifache Bindung (s. d.) um fast constante Beträge erhöht. Hierdurch ist es möglich, aus der gemessenen Molecularrefraction einer Verbindung auf ihre Constitution zu schliessen. Man erfährt z. B. auf diesem Wege mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit, ob in einem ungesättigten Körper, C_xH_{2y}, doppelte oder ringförmige Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen vorkommen und wie viele jeder Art. (*Brühl*, Ann. **200**, 139; **203**, 1, 255, 363; **211**, 121, 371; **235**, 1; Zeitschrift physik. Chem. **1**, 307.)

II. Verhalten gegen polarisirtes Licht (Circularpolarisation).

Vgl. *Landolt*, „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen", Braunschweig, Vieweg.)

Viele organische Verbindungen drehen die Polarisationsebene des Lichtes; einzelne nur in fester Form, nicht in gelöster oder geschmolzener, weshalb diese Fähigkeit nur durch ihre krystallinische Structur bedingt ist (z. B. Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$); wieder einzelne (Strychninsulfat) in fester und gelöster, die meisten aber nur in flüssiger resp. gelöster Form (Weinsäure, Rohrzucker etc.). Terpentinöl und Campher behalten diese Fähigkeit auch im Gaszustande, sie ist folglich bei ihnen wie bei den Flüssigkeiten auf die Anordnung der Atome, nicht auf die der Molecüle, zurückzuführen.

Die Drehung der Polarisationsebene ist 1) proportional der durchlaufenen Schicht l und 2) dem Procentgehalt p der Lösung. Reducirt man den beobachteten Ablenkungswinkel α auf die Länge eines Decimeters durchlaufener Schicht und auf ein Gramm

activer Substanz in 1 ccm Lösung ($= p/_{100} \cdot d$, wobei $d =$ specifisches Gewicht der Lösung), so erhält man das „specifische Drehungsvermögen“ der Substanz:

$$[\alpha] = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d}.$$

Dieses specifische Drehungsvermögen ist für jede Substanz in einer Lösung von gegebenem Lösungsmittel, Gehalt und Wärmegrad constant und charakteristisch, nach rechts (+) oder links (—) gerichtet. Es nimmt mit steigender Temperatur in der Regel ab, mit wachsender Verdünnung zu. Ferner ist es unter anderem auch von der Art des Lösungsmittels abhängig.

So drehen Asparagin und Asparaginsäure in alkalischer Lösung nach links, in saurer nach rechts. Rechtsweinsäure dreht mit zunehmender Concentration der Lösung stets weniger nach rechts, und bei 100 Proc., d. h. in geschmolzener Form, zeigt sie Linksdrehung.

Durch rechnungsmässige Eliminirung des Einflusses des Lösungsmittels (*Landolt*) gelangt man zur „wahren specifischen Rotation“. Diese wird meist für gelbes Natriumlicht (*Fraunhofer*'sche *D*-linie) angegeben und als $[\alpha]_D$ bezeichnet.

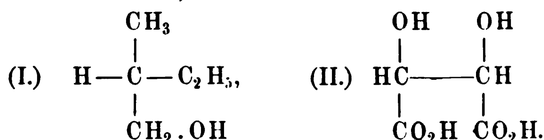
Die Erscheinungen in optischer Beziehung erleiden zuweilen eine Complication durch Auftreten der sog. „Mehrdrehung“ oder „Wenigerdrehung“ („Birotation“, besser „Multirotation“). Siehe Traubenzucker und Milchzucker.

Viele hierhin gehörige Verbindungen kommen in optisch verschiedenen Modificationen vor. Z. B. kennt man eine rechtsdrehende und eine ebenso stark linksdrehende Weinsäure, durch deren Vereinigung eine inactive Weinsäure (Traubensäure) entsteht (*Pasteur* 1848). Letztere ist in die activen Modificationen spaltbar, zum Unterschiede von einer anderen, nicht spaltbaren inactiven Weinsäure. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der Aepfelsäure. Bei wieder anderen Verbindungen sind bis jetzt nur einzelne dieser Modificationen nachgewiesen. Werden die in der Natur vorkommenden activen Verbindungen künstlich im Laboratorium dargestellt, so sind sie fast stets inactiv, aber diese inactiven Modificationen können häufig in active übergeführt oder gespalten werden, z. B. inactive Weinsäure in gewöhnliche durch Erhitzen mit Wasser auf 170⁰. Solche Ueberführung resp. Spaltung kann auch zuweilen durch Krystallisation von Salzen der Säuren (der Cinchoninsalze,

bei Traubensäure des Na-NH_4—Doppelsalzes) bewirkt werden, sowie durch Aussaat gewisser Pilze (zumal von Penicillium glaucum, oder von Schizomyceten). Die Wirkung der letzteren erklärt sich daraus, dass sie die eine active Modification stärker zerstören wie die andere. Ueber das charakteristische Auftreten hemiëdrischer Flächen an solchen Salzen siehe bei Weinsäure.

Solche optisch verschiedenen Modificationen können auch in chemischer Beziehung kleine Verschiedenheiten zeigen.

Nach *Le Bel* und *van't Hoff* ist die optische Activität durch die Anwesenheit eines oder mehrerer **„asymmetrischen Kohlenstoffatome“**, S. 22, bedingt, d. h. also solcher, welche mit ihren vier Affinitäten vier verschiedene Elemente oder Gruppen gebunden halten, wie z. B. activer Amylalkohol (I.) und Weinsäure (II.) (ersterer enthält ein, letztere zwei solche asymmetrische Kohlenstoffatome):



Es ist bereits auf S. 22 besprochen worden, wie das Vorhandensein von asymmetrischen Kohlenstoffatomen zur Erklärung solcher optisch verschiedenen Modificationen führt. Sei die in den Tetraëderzeichnungen auf S. 22 mit *A* bezeichnete Ecke die mit Wasserstoff besetzte, während *B*, *C* und *D* der Reihe nach die Gruppen CH_3, C_3H_7 und OH bedeuten, so sieht man leicht ein, dass, wenn die Aufeinanderfolge dieser Gruppen im Sinne des Zeigers einer Uhr etwa die Ursache der Rechtsdrehung ist, die entgegengesetzte Reihenfolge eine gleich starke Linksdrehung bewirken muss.

Thatsächlich enthalten alle optisch activen Substanzen asymmetrische Kohlenstoffatome.

Nicht aber sind umgekehrt alle Verbindungen optisch activ, welche Kohlenstoffatome der genannten Art enthalten, erstens darum, weil die Activität überhaupt von der Natur der Gruppen *B*, *C*, *D*, S. 22, bedingt sein kann, und zweitens, weil im Allgemeinen in einer Verbindung, falls ihre Molecüle activ sind, ebenso viele rechts- wie linksdrehende Molecüle vorhanden sein werden, deren Wirkung sich aufheben wird.

Weiteres siehe bei „Weinsäure“.

SPECIELLER THEIL.

1. Classe: Methanderivate.

I. Kohlenwasserstoffe.

A. Gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$.

Uebersicht:

		Sm.-P.	S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
CH_4	Methan . .	—186°	—164°	$C_{16}H_{34}$	Hexadecan	+ 18°	288°
C_2H_6	Aethan . .		Gas	$C_{17}H_{36}$	Heptadecan	+ 23°	303°
C_3H_8	Propan . .		— 17°	$C_{18}H_{38}$	Octadecan .	+ 28°	317°
	Butane:			$C_{19}H_{40}$	Nonadecan	+ 32°	330°
C_4H_{10}	1. Normalb.		+ 1°	$C_{20}H_{42}$	Eicosan . .	+ 37°	{205° [2]
	2. Isobutan		— 17°	$C_{21}H_{44}$	Heneicosan	+ 40°	{215°
	Pentane:			$C_{22}H_{46}$	Docosan . .	+ 44°	{225°
C_5H_{12}	1. Normalp.		+ 38°	$C_{23}H_{48}$	Tricosan .	+ 48°	{234°
	2. Isopentan		+ 30°	$C_{24}H_{50}$	Tetracosan	51°	{243°
	3. Tertiärp.	— 20°	+ 9°	—	—	—	—
C_6H_{14}	Hexane . .		71° [1]	$C_{27}H_{56}$	Heptacosan	60°	{270°
C_7H_{16}	Heptane . .		98°	—	—	—	—
C_8H_{18}	Octane . . .		124°	$C_{31}H_{64}$	Hentria-		
C_9H_{20}	Nonane . .	— 51°	150°		contan . .	68°	{302°
$C_{10}H_{22}$	Decane . .	— 32°	173°	$C_{32}H_{66}$	Dicetyl . .	70°	{310°
$C_{11}H_{24}$	Undecan . .	— 26°	195°	—	—	—	—
$C_{12}H_{26}$	Dodecan . .	— 12°	214°	$C_{35}H_{72}$	Pentatria-		
$C_{13}H_{28}$	Tridecan . .	— 6°	234°		contan .	75°	{331°
$C_{14}H_{30}$	Tetradecan .	+ 5°	253°	—	—	—	—
$C_{15}H_{32}$	Pentadecan .	+ 10°	271°	$C_{60}H_{122}$	Hexacontan	101°	—

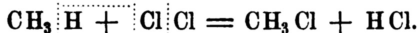
[1] Alle beigefügten Zahlenangaben von Hexan an beziehen sich auf die normalen (s. u.) Kohlenwasserstoffe.

[2] { bedeutet Siedepunkt unter 15 mm Druck.

Die Anfangsglieder der Reihe bis etwa zu jenen mit vier Kohlenstoffatomen sind *Gase*, die sich mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl stets leichter condensiren lassen. Die folgenden Glieder sind bei gewöhnlicher Temperatur *flüssig*; ihr Siedepunkt steigt mit wachsender Kohlenstoffatomzahl. Die höheren Homologen sind von etwa $C_{16}H_{34}$ (Sm.-P. $+ 18^0$) an bei gewöhnlicher Temperatur *fest*; sie sieden schliesslich nur noch im luftverdünnten Raume unzersetzt und bei sehr hoher Temperatur, während sich der Schmelzpunkt langsam bis auf schliesslich etwa 100^0 erhöht. In Wasser sind die Methanhomologen fast oder ganz unlöslich; in Alkohol sind die gasförmigen ein wenig, die flüssigen leicht, die festen allmälig immer schwerer löslich. Ihre specifischen Gewichte beim Schmelzpunkte steigen bei wachsender Kohlenstoffatomzahl von 0,4 an aufwärts und nähern sich einem Grenzwerthe von etwa 0,78. Derselbe ist von $C_{11}H_{24}$ an schon fast erreicht, so dass für die höheren Glieder das Gesetz gilt: Die Molecularvolumina sind proportional den Moleculargewichten (*Krafft*).

Sie sind in keiner Weise fähig, Wasserstoff oder Halogen zu binden (s. S. 29); Brom oder Schwefelsäure absorbiren sie nicht. Man bezeichnet sie daher als *gesättigte* Kohlenwasserstoffe oder *Grenzkohlenwasserstoffe*. Auch rauchende Salpetersäure wirkt nur wenig oder gar nicht auf sie ein; z. B. wird Methan selbst bei 150^0 von einem Gemisch rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angegriffen. Gegen Chromsäure oder Kaliumpermanganat sind sie in der Kälte gleichfalls sehr indifferent; eine eventuell eintretende Oxydation führt meist direct zu Kohlensäure. Den ursprünglich nur auf die festen Kohlenwasserstoffe (aus Braunkohlen etc.) bezüglichen Namen *Paraffine* (von *parum affinis*) hat man daher auf die ganze homologe Reihe ausgedehnt.

Durch Halogene (Chlor, Brom) tritt Substitution ein; der ersetzte Wasserstoff verbindet sich dabei mit einer dem eingetretenen Halogen gleichen Menge desselben zu Halogenwasserstoff (siehe Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe):



$$CH_3 H + Cl Cl = CH_3Cl + HCl.$$

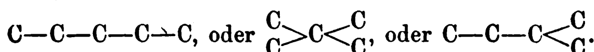
Der **Procentgehalt** dieser Kohlenwasserstoffe nähert sich mit wachsendem Kohlenstoff einer bestimmten Grenze, und zwar

derjenigen der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$, $= CH_2$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Proc.	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_6H_{14}	$C_{16}H_{34}$	$C_{22}H_{46}$	$C_{24}H_{50}$	$C_{35}H_{72}$	Grenzwerth C_nH_{2n}
C	75,00	80,00	81,82	83,72	84,60	85,16	85,21	85,36	85,71
H	25,00	20,00	18,18	16,28	15,40	14,84	14,79	14,64	14,29

Es ist daher nicht möglich, zwei einander nahestehende höhere Homologe (z. B. C_{22} und C_{24}) durch die Elementaranalyse zu unterscheiden; die Bildungsweisen aus Körpern von bekannter Kohlenstoffatomzahl und die Schmelzpunkte sind hier allein noch maassgebend.

Isomerien. Für die Formeln CH_4, C_2H_6, C_3H_8 ist jedesmal nur ein Repräsentant bekannt; für die Formel C_4H_{10} sind jedoch zwei, für C_5H_{12} drei, für C_6H_{14} bereits fünf Isomere vorhanden, und auch die meisten höheren Kohlenwasserstoffe existiren in verschiedenen isomeren Formen. Man schliesst hieraus, dass die Kohlenstoffatome in diesen verschiedenen Isomeren in verschiedener Weise gebunden sind, in den einen ohne Verzweigung gewissermaassen geradlinig an einander, wie die Glieder einer Kette[1]), in den anderen unter Bildung einer verzweigten Kette, z. B.:



Erstere Kohlenwasserstoffe, mit unverzweigter Kette, nennt man normale Kohlenwasserstoffe, die letzteren Iso-Kohlenwasserstoffe (Weiteres s. S. 49).

Die Principien der Ermittelung solcher Constitutionsformeln werden bei Butan und Pentan dargelegt werden.

Nur solche Homologe sind vergleichbar, deren Constitution eine gleichartige ist, so speciell die normalen Kohlenwasserstoffe.

Vorkommen. Die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe kommen in der Natur häufig vor. So findet sich das Methan als Grubengas und als Sumpfgas in gasförmigen Exhalationen

---

[1]) Natürlich nicht in dem Sinne, dass sie räumlich geradlinig an einander gereiht wären (s. S. 17).

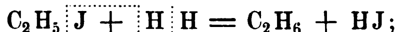
an der Erdoberfläche. Die nächst höheren Homologen sind in dem Petroleum aufgelöst enthalten, welches auch eine reichliche Menge der höheren Kohlenwasserstoffe enthält; feste Kohlenwasserstoffe kommen als Ozokerit (Erdwachs) vor. Durch fractionirte Destillation hat man aus dem Petroleum eine grosse Anzahl von hierhin gehörigen Verbindungen abgeschieden. Heptan und Hexadecan finden sich auch im Pflanzenreiche.

Bildungsweisen. A. *Bei der Destillation von Braunkohlen*, von Boghead-, Cannelkohle, von Holz, bituminösen Schiefern, auch von Steinkohlen (aber in weit geringerer Menge) entstehen sowohl gasförmige, als auch flüssige und feste Glieder dieser Reihe. — Desgleichen erhält man Paraffine beim Auflösen von Kohlenstoffeisen in Säuren, und beim Erhitzen von Holz, Steinkohle, Holzkohle (nicht Graphit) mit Jodwasserstoff.

Ein Paraffingemisch, welches dem Petroleum in seiner Zusammensetzung sehr ähnlich ist, entsteht durch Zersetzung von *Fetten* durch Hitze unter hohem Druck (*C. Engler*, B. **21**, 1816).

B. *Aus Substanzen mit gleichem Kohlenstoffatomgehalt:*

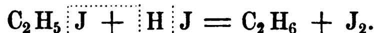
1. Aus den *Halogenalkylen* [1]) $C_nH_{2n+1}X$, überhaupt aus Substitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe, durch Austausch des Halogens gegen Wasserstoff (Rückwärtssubstitution). Solche ist zu bewirken durch Natriumamalgam, durch Zink und Salzsäure, durch Erhitzen mit Wasser und Zink auf 160° (*Frankland*); ferner durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (welche energisch reducirend wirkt, besonders bei Zusatz rothen Phosphors); u. s. f.:



$$C_2H_5J + HH = C_2H_6 + HJ;$$



$$CH_3J + HOH + Zn = CH_4 + Zn(OH)J \text{ (bas. Jodzink)};$$



$$C_2H_5J + HJ = C_2H_6 + J_2.$$

Auch Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid wirkt analog.

2. Aus den einwerthigen *Alkoholen*, $C_nH_{2n+1}.OH$: a) indem man dieselben zunächst (z. B. durch Halogenwasserstoff) in die entsprechenden Halogenalkylverbindungen überführt, die dann nach 1. in Paraffine verwandelt werden.

[1]) Vgl. S. 66 ff.

Die höheren normalen Paraffine hat *Krafft* aus diesen Halogenalkylverbindungen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff und Erhitzen des gebildeten C_nH_{2n} mit HJ (nach 5) gewonnen (B. 16, 1714).

b) Indem man sie direct mit Jodwasserstoff erhitzt:

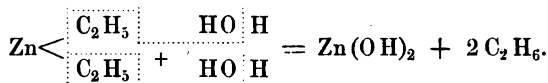


$$C_2H_5OH + 2JH = C_2H_5J + H_2O + HJ = C_2H_6 + H_2O + J_2.$$

Auch aus mehrwerthigen Alkoholen, z. B. *Glycerin*, entstehen durch hohes Erhitzen mit Jodwasserstoff Paraffine.

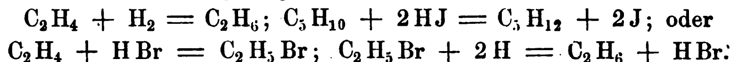
3. Aus sauerstoffreicheren Verbindungen: *Aldehyden*, *Ketonen*, *Säuren* durch Erhitzen mit bei 0^0 gesättigter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf hohe Temperatur (z. B. 280^0). Oft wandelt man dieselben vorher durch Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Chlorverbindungen um.

4. Durch Zersetzung der *Zinkalkyle* mit Wasser. So z. B. liefert das Zinkäthyl Aethan (*Frankland*):



$$Zn<\begin{matrix} C_2H_5 & & HO\,H \\ C_2H_5 & + & HO\,H \end{matrix} = Zn(OH)_2 + 2\,C_2H_6.$$

5. Aus *wasserstoffärmeren* (ungesättigten) *Kohlenwasserstoffen* (s. diese) durch Addition von nascirendem Wasserstoff (Aethan aus Aethylen oder Acetylen und Wasserstoff, auch durch Vermittelung von Platinschwarz oder durch Erhitzen des Gasgemisches auf 400 bis 500^0). Auch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (s. o. 2^b), oder Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff und Austausch des Halogens gegen Wasserstoff nach 1. führt zum Ziel:



$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6;\ C_5H_{10} + 2HJ = C_5H_{12} + 2J;\ \text{oder}$$
$$C_2H_4 + HBr = C_2H_5Br;\ C_2H_5Br + 2H = C_2H_6 + HBr.$$

C. *Aus Säuren von höherem Kohlenstoffgehalt*

durch Kohlensäureabspaltung. So entsteht aus Essigsäure, $CH_3.CO_2H$, beim Erhitzen mit Natronkalk Methan:

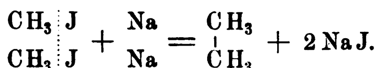


$$CH_3.CO_2Na + H\,ONa = CH_4 + Na_2CO_3.$$

Die Kohlensäureabspaltung erfolgt bei den höhermolecularen Säuren zweckmässig durch Erhitzen mit Natriumalkoholat.

D. *Durch Vereinigung zweier Radicale von geringerem Kohlenstoffgehalt*:

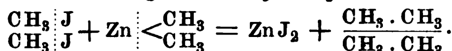
1. Durch Einwirkung von Natrium auf *Jodalkyl* (Halogenalkyl) in ätherischer Lösung (*Würtz*; s. S. 17), oder durch Erhitzen mit Zink in geschlossener Röhre (*Frankland*):



$$\begin{matrix} CH_3 \vdots J \\ CH_3 \vdots J \end{matrix} + \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,NaJ.$$

Hiernach lassen sich auch zwei verschiedene Alkyle vereinigen; z. B. giebt $C_2H_5J + C_4H_9J : C_2H_5 . C_4H_9 = C_6H_{14}$, Aethylbutyl (*Würtz*, „gemischte Radicale").

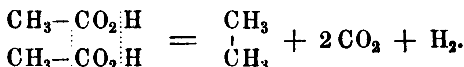
2. Durch Einwirkung von *Halogenalkyl* auf *Zinkalkyl*:



$$\begin{matrix} CH_3 \vdots J \\ CH_3 \vdots J \end{matrix} + Zn \vdots \Big< \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} = ZnJ_2 + \frac{CH_3 . CH_3}{CH_3 . CH_3}.$$

Auch hiernach können ungleiche Alkyle vereinigt werden.

3. Durch *Electrolyse* von Essigsäure entsteht Aethan (*Kolbe* 1848):



$$\begin{matrix} CH_3-CO_2 \vdots H \\ CH_3-CO_2 \vdots H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,CO_2 + H_2.$$

Der Wasserstoff geht hierbei an den negativen, der Kohlenwasserstoff und das Kohlendioxyd an den positiven Pol.

Methan, CH_4 (*Volta* 1778). *Vorkommen.* Als Exhalation an der Erdoberfläche: zumal in der Umgebung des Kaspischen Meeres bei Baku (die „heiligen Feuer" von Baku), auf der Halbinsel Apscheron (beim Tartarendorfe Balachana zum Heizen benutzt); in Nordamerika (z. B. befinden sich bei Pittsburg grosse Gasquellen, wie die Burnsquelle, s. a. Aethan); ferner in Italien; bei Glasgow; in den Exhalationen von Schlammvulcanen, z. B. bei Bulganak in der Krim (fast chemisch reines Methan, *Bunsen*) u. s. f.

Als Grubengas: in den Bergwerken, wo es die schlagenden Wetter verursacht.

Als Sumpfgas: bei der Fäulniss organischer Substanzen unter Wasser (neben CO_2 und N); speciell z. B. bei der Gährung der Cellulose durch Flussschlamm, welche Gährung durch einen Bacillus, *Bacillus amylobacter*, vermittelt wird.

Methan findet sich ferner z. B. in Hohlräumen von Steinsalzkrystallen (Knistersalz von Wieliczka) und in den Darmgasen des Menschen (bei Hülsenfruchtnahrung bis zu 57 Proc. CH_4).

Das durch trockene Destillation von Steinkohlen gewonnene Leuchtgas enthält ungefähr 40 Proc. Methan.

Bildungsweisen. 1. Indirect entsteht Methan aus Kohlenstoff und Wasserstoff synthetisch durch Vereinigung der-

selben im electrischen Flammenbogen zu Acetylen (s. d.), Umwandlung desselben in Aethan und des lezteren durch Glühhitze in Methan: $C_2H_2 + 4H = C_2H_6$; $C_2H_6 = CH_4 + C + H_2$ (*Berthelot*).

2. Aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter dem Einfluss der Electricität ($CO + 6H = CH_4 + H_2O$).

3. Beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer ($CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S$), oder beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Phosphoniumjodid.

4. *Darstellung* aus Essigsäure (*Bunsen*): Man erhitzt Natriumacetat mit Baryt, minder gut mit Natronkalk (vergl. Bildungsweise C., S. 46). Nebenher entsteht etwas Aethylen, C_2H_4, und freier Wasserstoff (bis 8 Proc.). Auch durch einen Gährungsprocess kann Essigsäure Methan liefern (B. **21**, Ref. 62).

5. Chemisch rein erhält man Methan aus Zinkmethyl und Wasser; ferner (nach Bildungsweise B. 1.) aus Jodmethyl, CH_3J, durch Reduction, z. B. mit Zink in alkoholischer Lösung bei Gegenwart präcipitirten Kupfers („Kupferzinkpaar", *Gladstone-Tribe*[1]); auch aus Chloroform, $CHCl_3$, oder Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4, durch Rückwärtssubstitution.

Eigenschaften. Gas, specif. Gew. 0,559 $\left(= \frac{16}{28,87}, \text{S. } 10\right)$, condensirbar unter 0^0 bei 140 Atmosphären. Siedet bei -164^0, erstarrt bei -186^0. Absorptionscoëfficient in kaltem Wasser etwa 0,05; in kaltem Alkohol 0,5. Brennt mit blasser, nur schwach leuchtender Flamme. Wird durch den electrischen Funken in Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt. Beim Durchleiten durch glühende Röhren zerfällt es zum grossen Theil in seine Elemente; ferner entstehen C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, und in geringen Mengen Benzol, C_6H_6, Naphtalin, $C_{10}H_8$, und andere Producte. Die erstgenannten Kohlenwasserstoffe verhalten sich ganz ähnlich.

Aethan, C_2H_6. *Vorkommen*: im Rohpetroleum. Bildet z. B. den Delamater-Gasbrunnen bei Pittsburg (Nordamerika), und wird dort technisch verwendet.

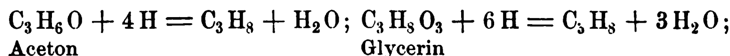
Darstellung. Durch Electrolyse der Essigsäure (*Kolbe* 1848); daher früher „Methyl" genannt; ferner aus Aethyljodid, Alkohol

[1]) Letzteres ist ein mit auf nassem Wege (aus Kupfersulfat) niedergeschlagenem Kupfer bedecktes Zink besonderer Zubereitung, welches weit energischer als Zink allein wirkt (B. **17**, Ref. 520).

und Zinkstaub, oder aus Zinkäthyl (*Frankland*), hiernach früher „Aethylwasserstoff" genannt. Die früher von *Frankland* und *Kolbe* angenommene Verschiedenheit von Methyl und Aethylwasserstoff wurde 1863 von *Schorlemmer* durch Ueberführung mittelst Chlor in Chloräthyl, C_2H_5Cl, widerlegt, welches aus beiden in ganz gleicher Weise entsteht.

Eigenschaften. Gas, condensirbar bei 4^0 unter 46 Atmosphären Druck; löst sich in Wasser und Alkohol etwas mehr als Methan. Brennt mit wenig leuchtender Flamme.

Propan, C_3H_8. *Vorkommen*: im Rohpetroleum. *Darstellung*: aus Aceton oder Glycerin durch Jodwasserstoff (*Berthelot*):



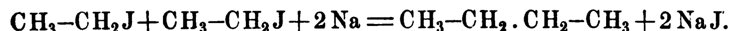
$$\underset{\text{Aceton}}{C_3H_6O} + 4H = C_3H_8 + H_2O; \quad \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} + 6H = C_3H_8 + 3H_2O;$$

oder aus Isopropyljodid, C_3H_7J, mittelst Zink und Salzsäure.

Eigenschaften: Gas, unter -17^0 flüssig. Aehnlich Aethan.

Butane, C_4H_{10}. Es existiren zwei isomere Butane; das normale Butan hat das specif. Gewicht 0,60 (0^0) und wird bei $+1^0$, das Isobutan bei -17^0 flüssig.

Das **normale Butan,** welches auch im Petroleum enthalten ist, ist aus Aethyljodid, C_2H_5J, durch Natriumamalgam oder Zink (*Frankland* 1849) darstellbar:

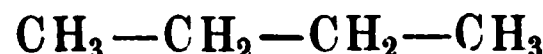


$$CH_3{-}CH_2J + CH_3{-}CH_2J + 2Na = CH_3{-}CH_2.CH_2{-}CH_3 + 2NaJ.$$

Das **Isobutan** entsteht aus Isobutyljodid, C_4H_9J (*Wurtz*), nach Bildungsweise B. 1., ferner aus tertiärem Butyljodid (s. d.) durch Einwirkung von Zink und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (*Butlerow*).

Isomerie, Nomenclatur, Constitution.

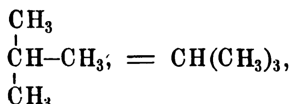
Die eben besprochene Bildungsweise des normalen Butans aus Aethyljodid und Natrium etc. zeigt, dass es aus zwei an einander gebundenen Aethylgruppen ($CH_3{-}CH_2$)— besteht („Diäthyl") und daher die Constitution



$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

besitzt, dass also seine Kohlenstoffatome wie die Glieder einer Kette, gewissermaassen geradlinig, an einander gebunden sind.

Seine Isomerie mit dem Isobutan erklärt sich alsdann durch die Annahme, dass im Isobutan die Kohlenstoffatome nicht „geradlinig fortlaufend“, sondern „verzweigt“ an einander gebunden sind, nach der Formel:



welcher der Name Trimethylmethan (s. u.) entspricht. Der Beweis hierfür beruht z. B. auf dem Nachweis der Constitution des tertiären Butyljodides, C_4H_9J (s. d.).

Diese zwei Butane sind die einzigen nach der Theorie möglichen Kohlenwasserstoffe C_4H_{10}.

Die Kohlenwasserstoffe mit unverzweigter, d. i. geradlinig fortlaufender Kohlenstoffatomkette nennt man **normale** (S. 44). Sie werden im Folgenden oft abgekürzt als „N.-“ -Kohlenwasserstoffe bezeichnet.

Alle auf die Butane folgenden Kohlenwasserstoffe können der Theorie nach in verschiedenen isomeren Modificationen existiren. So verlangt die Theorie die Möglichkeit der Existenz dreier Pentane, während thatsächlich drei bekannt sind. Von Kohlenwasserstoffen mit sechs Kohlenstoffatomen sind fünf Isomere möglich und fünf bekannt. Von den neun möglichen Heptanen, C_7H_{16}, sind bereits fünf als existirend nachgewiesen etc.

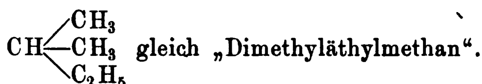
Die Anzahl der theoretisch möglichen Isomeren steigt bei wachsendem Kohlenstoffatomgehalt sehr schnell, so dass nach *Cayley* 802 isomere Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{28}$ möglich sind.

Unter diesen Isomeren kann stets nur eines normal sein, so dass darin die beiden endständigen Kohlenstoffatome mit je drei Wasserstoffatomen, alle mittelständigen mit je zwei Wasserstoffatomen verbunden sind, entsprechend der Formel:

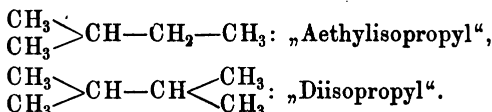


$$CH_3—(CH_2)_n—CH_3.$$

Eine bequeme *Nomenclatur* der complicirteren Paraffine ergiebt sich durch Zurückführung derselben auf Methan, wobei man dasjenige Kohlenstoffatom, an welchem die Verzweigung der Kette eingetreten ist, als ursprünglich von CH_4 herrührend betrachtet, und in letzterem die Wasserstoffatome ganz oder theilweise durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt denkt, z. B.:



Auch bezieht man sich häufig auf die Namen von bekannteren Resten niedrigerer Kohlenwasserstoffe (Alkyle). So nennt man z. B. die Atomgruppe $(CH_3)_2CH$-„Isopropyl“ (s. Isopropylalkohol); folglich die Verbindungen:



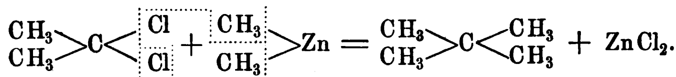
Schorlemmer unterscheidet folgende vier Classen von Paraffinen:

1. Normale Paraffine.
2. Isoparaffine, bei denen man eine einmalige Verzweigung im Molecül annimmt.
3. Mesoparaffine, mit mehreren solchen Verzweigungen.
4. Neoparaffine, in welchen ein Kohlenstoffatom vier andere gebunden enthält.

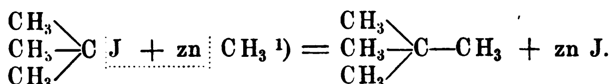
Die Siedepunkte der normalen Kohlenwasserstoffe liegen stets höher als die der Isomeren, und zwar wird der Siedepunkt bei zunehmender Verzweigung der Kohlenstoffatomkette, d. h. bei Anhäufung von Methylgruppen im Molecül, stets niedriger.

Die *Constitution* der höheren Paraffine ist meist erst mit Sicherheit zu erschliessen aus ihrem synthetischen Aufbau (Normal-Butan, -Hexan), oder aus ihrem chemischen Zusammenhange mit sauerstoffhaltigen Abkömmlingen, deren Constitution bekannt ist, zumal mit den Ketonen und Säuren (siehe Ketone).

Wird z. B. aus dem Aceton, für welches die Constitution $CH_3—CO—CH_3$ bewiesen werden wird, durch Phosphorpentachlorid der Körper $CH_3—CCl_2—CH_3$ (Acetonchlorid) dargestellt, und dieser mit Zinkmethyl behandelt, so wird der entstehende Kohlenwasserstoff, ein Pentan, die Constitution $(CH_3)_4C$ besitzen:



Derselbe Kohlenwasserstoff, Tetramethylmethan, entsteht nun auch aus Tertiärbutyljodid (S. 74) und Zinkmethyl (*Lwow*), woraus für ersteres die Constitution $(CH_3)_3CJ$ folgt:



Dieselbe Constitutionsformel für tertiäres Butyljodid ergiebt sich auch beispielsweise aus derjenigen des tertiären Butylalkohols (siehe diesen).

Da nun genanntes Tertiärbutyljodid durch nascirenden Wasserstoff in Isobutan übergeht, so ist damit auch die Constitution des letzteren als $(CH_3)_3CH$ nachgewiesen.

Pentane. Nach der Theorie und in Wirklichkeit existiren drei isomere Pentane (s. Tabelle):

1) **Normales Pentan,** $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$;

2) **Isopentan,** $(CH_3)_2=CH—CH_2—CH_3$ („Aethylisopropyl", aus Isoamyljodid);

3) **Tetramethylmethan,** $C(CH_3)_4$.

Die beiden ersten sind im Petroleum enthalten.

Die wenig über 0^0 siedenden Petroleumdestillate werden unter den Namen Rhigolen und Cymogen als Anästhetica und zur Eisbereitung verwendet.

Isopentan entsteht aus Amyljodid nach Bildungsweise B. 1; Tetramethylmethan aus Acetonchlorid oder Tertiärbutyljodid nach S. 51.

Hexane, C_6H_{14}. Die fünf bekannten Hexane sieden etwa zwischen 71 und 46^0. Das **normale Hexan** entsteht u. a. aus Mannit, $C_6H_{14}O_6$; ferner aus Anilin, C_6H_7N, durch Einwirkung von Jodwasserstoff. Seine Constitution folgt aus seiner Bildung aus Normal-Propyljodid, $CH_3.CH_2.CH_2J$, und Natrium; analog wie beim N.-Butan vereinigen sich die zwei in Freiheit gesetzten Propylgruppen $(CH_3—CH_2—CH_2—)$, unter Entstehen der unverzweigten Kette: $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$.

Das normale **Heptan,** C_7H_{16}, Siedepunkt 98^0, kommt u. a. im ätherischen Oel von Pinus Sabiniana (nut pine, Californien) vor. Es riecht stark nach Orangen, und bewirkt beim Einathmen Gefühllosigkeit.

Die beiden erstgenannten Pentane, Normal-Hexan und ein Isomeres, sind im Petroleum, speciell im daraus durch Destillation gewonnenen „Gasolin", welches zur Carburirung von Leuchtgas dient, enthalten, desgl. Normal-Heptan.

---

[1]) zn = ½ Zn.

Normal-**Octan**[1]), -**Nonan** und -**Decan** nebst je einem Isomeren sind in gleicher Weise aus dem Petroleum, wie aus den Destillationsproducten der Cannel- und Bogheadkohle (*Cahours*, *Pelouze*, *Warren*, *Schorlemmer*) abgeschieden worden.

Nominell hat man so noch eine grosse Anzahl höherer Kohlenwasserstoffe erhalten.

Höchst wahrscheinlich sind die betreffenden Producte aber keine chemischen Individuen, sondern unentwirrbare Gemische von einander sehr nahe stehenden Homologen und Isomeren, wie der Vergleich mit den künstlich dargestellten Normalkohlenwasserstoffen (s. u.) zeigt.

Die **normalen** Kohlenwasserstoffe, $C_{11}H_{24}$ bis $C_{35}H_{72}$, welche in der Tabelle S. 42 aufgeführt sind, sind von *F. Krafft* aus den Säuren C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18} der Essigsäurereihe $C_nH_{2n}O_2$ (s. d.), für welche normale Constitution (unverzweigte Kohlenstoffatomkette) nachgewiesen worden ist, und aus den Ketonen $C_nH_{2n}O$, welche die Barytsalze dieser Säuren bei der trockenen Destillation für sich oder mit essigsaurem oder heptylsaurem Kalk liefern, und denen allen zufolge ihrer Bildungsweisen gleichfalls normale Kohlenstoffkette zukommt, dargestellt worden. *Krafft* hat ferner die normalen Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{36}$ bis $C_{23}H_{48}$, ferner $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$ aus dem Braunkohlen-Paraffin durch fractionirte Destillation im Vacuum isolirt.

Dieselben sind von etwa $C_{16}H_{34}$ an (Sm-P. + 18°) bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die höheren Kohlenwasserstoffe destilliren bei gewöhnlichem Druck nicht mehr unzersetzt (s. S. 43), sondern spalten sich theilweise in niedrigere Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}[2]); hingegen lassen sie sich im Vacuum noch unzersetzt destilliren, wobei der Siedepunkt um 100° und mehr herabgedrückt wird (siehe Tabelle).

Das **Hexacontan**, $C_{60}H_{122}$, ist nach Bildungsweise D. 1, S. 46, durch Einwirkung von Natrium auf Myricyljodid (aus Myricylalkohol, S. 95) dargestellt worden. Es ist interessant wegen der ungemeinen Länge der in ihm enthaltenen Kohlenstoffatomkette, und weil seine Bildung beweist, welcher Ausdehnung die genannte synthetische Bildungsweise fähig ist.

Petroleum (Erdöl), bildet sich durch Zersetzung thierischer oder auch pflanzlicher Organismen (Literatur: B. **21**, 1816).

---

[1]) Der Petroläther und das Ligroïn des Handels bestehen hauptsächlich aus den Kohlenwasserstoffen C_6H_{14}, C_7H_{16} und C_8H_{18}.

[2]) Eine gleichartige Spaltung („Zersplitterung") erleiden die Kohlenwasserstoffe auch durch Aluminiumbromid und Jodwasserstoff; z. B. C_6H_{14} giebt C_4H_8 und C_2H_5Br.

Es findet sich: in Amerika in Pensylvanien, zwischen Pittsburg und dem Eriesee; in Canada zwischen dem Eriesee und Hudsonsee u. s. f.; in Deutschland: in Hannover und Holstein, auch im Elsass; in Galizien (Boryslaw bei Drohobycz); in der Krim; im Kaukasus etc.

Das specifische Gewicht des durch Natronlauge und Schwefelsäure, sowie durch Destillation gereinigten pennsylvanischen Oeles ist 0,79 bis 0,81; der Siedepunkt etwa 200 bis 300°. Das canadische Oel hat ein höheres specifisches Gewicht und enthält widrig riechende Producte. Die industrielle Verwerthung des Petroleums datirt von 1848 an.

Hervorzuheben ist, dass nicht alle Erdöle ähnliche Zusammensetzung zeigen. Während das amerikanische Petroleum fast ausschliesslich aus Paraffinen besteht, setzen sich Erdöle anderer Herkunft, zumal die kaukasischen und galizischen, nach neueren Untersuchungen überwiegend aus anderen Kohlenwasserstoffen, „Naphtenen“ ($C_n H_{2n}$, siehe S. 55), zusammen.

Ausserdem enthalten die rohen Erdöle schwefelhaltige Substanzen, denen sie einen üblen Geruch verdanken (vgl. B. **22**, 3303), organische Säuren (B. **23**, 867) u. a. S.

Paraffin (aus Holztheer 1830, *Reichenbach*) wird durch Destillation von Braunkohle oder Torf gewonnen. Es ist ebenfalls ein Gemisch vieler Kohlenwasserstoffe; es besteht zu etwa 40 Proc. aus den Verbindungen $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$.

Flüssiges Paraffin („Eupion“, *Reichenbach*) und die butterartige **Vaseline** sind hochsiedende Destillationsproducte der Braunkohlen resp. des Petroleums, desgleichen manche Schmieröle.

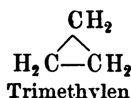
Ozokerit ist ein in Galizien (Boryslaw), am Kaspischen Meer (Tscheleken), bei Baku (hier Neftgil genannt) etc. vorkommendes natürliches Paraffin von grüner, brauner oder rother Farbe, wachsweich, vom Sm.-P. 60 bis 80°. Er kommt gebleicht als Ceresin in den Handel. Man hat daraus einen Kohlenwasserstoff, „Leken“, mit etwa 24 Atomen Kohlenstoff isolirt.

Asphalt, *Erdpech* (Indien, Trinidad, Java, Cuba), ist ein Umwandlungsproduct der höher siedenden Erdöle durch den Sauerstoff der Luft, wie denn auch Paraffin bei längerem Erhitzen an der Luft unter Braunfärbung Sauerstoff absorbirt. Es wird zu Kitten, Salben, zum Asphaltiren, in der Photolithographie etc. verwendet.

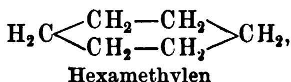
B. Olefine oder Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, $C_n H_{2n}$.

Es giebt zwei Arten von Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$, deren Glieder sich von den Paraffinen durch einen Mindergehalt von je zwei Atomen Wasserstoff unterscheiden. Die eine Reihe ist die der *Olefine*, deren erstes Glied das Aethylen, $C_2 H_4$, ist; die andere die des *Trimethylens*, *Tetramethylens*, *Hexamethylens* etc.

Die Eigenschaften dieser zwei Reihen sind so verschiedene, dass ihnen auch eine ganz verschiedene Constitution zukommen muss. Die Olefine sind ungemein additionsfähig und gehen sehr leicht in die Paraffine resp. Derivate derselben über. Man schliesst daraus, dass sie wie letztere eine offene Kohlenstoffatomkette enthalten. Das Trimethylen, Hexamethylen etc. zeigen hingegen nicht oder in nur geringem Maasse die Fähigkeit, durch Hinzutritt von Wasserstoff, Halogen etc. in Paraffine oder Derivate derselben überzugehen, ihr Molecül ist ein sehr beständiges; es wird später gezeigt werden, dass sie keine offene, sondern eine ringförmig geschlossene Atomette enthalten, z. B.:



Trimethylen



Hexamethylen

in welcher die Kohlenstoffatome gleichartig gebunden sind, so dass kein Anfangs- oder Endglied der Kette vorhanden ist.

Diese letzteren Kohlenwasserstoffe sind mit den Benzolderivaten mehr oder minder verwandt und werden theils bei diesen, theils als Uebergang zu ihnen (Abschnitt XV) besprochen werden. Zu ihnen gehören auch die a. v. S. erwähnten Naphtene.

Uebersicht über die Olefine.

		Sm.-P.	S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
Aethylen .	C_2H_4	—160°	—103°	Dodecylen .	$C_{12}H_{24}$	—31°	{96° ¹)
Propylen .	C_3H_6		Gas	Tridecylen .	$C_{13}H_{26}$		233°
	α		— 5°	Tetradecylen	$C_{14}H_{28}$	—12°	{127°
Butylene (3)	C_4H_8 β		+ 1°	Pentadecylen	$C_{15}H_{30}$		247°
	γ		— 6°	Hexadecylen	$C_{16}H_{32}$	+ 4°	274°
Amylene (5)	C_5H_{10} ¹)		+ 35°	(Ceten) . .			{155°
Hexylene .	C_6H_{12}		68°	Octadecylen	$C_{18}H_{36}$	+18°	{179°
Heptylen .	C_7H_{14}		98°	Eicosylen .	$C_{20}H_{40}$		
Octylen . .	C_8H_{16}		124°	Ceroten . .	$C_{27}H_{54}$	+58°	
Nonylen . .	C_9H_{18}		153°	Melen . . .	$C_{30}H_{60}$	+62°	
Decylen . .	$C_{10}H_{20}$		175°				
Undecylen .	$C_{11}H_{22}$		195°				

Ein *Methylen* ($CH_2=$) existirt nicht.

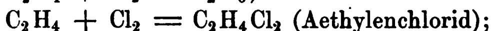
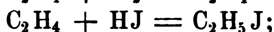
¹) Vgl. die Anmerkung auf S. 42.

Die Glieder dieser Reihe von Kohlenwasserstoffen, auch Alkylene genannt, sind in ihren physicalischen Eigenschaften den Methanhomologen sehr ähnlich. Die Verbindungen C_2H_4 bis C_4H_8 sind Gase, C_5H_{10} ist leicht flüssig; die höheren Glieder sind Flüssigkeiten von steigendem Siedepunkte und abnehmender Beweglichkeit. Die höchsten Glieder der Reihe sind fest und paraffinähnlich. Die Siedepunkte gleich hoher Kohlenwasserstoffe vergleichbarer Constitution liegen in den beiden Reihen sehr nahe bei einander; die Schmelzpunkte der Olefine sind etwas niedriger, z. B. $C_{16}H_{34}$, Schmelzpunkt 21°, Siedepunkt {157°, und $C_{16}H_{32}$, Schmelzpunkt + 4°, Siedepunkt {155°. [1])

In Alkohol und Aether sind die meisten Olefine leicht löslich, in Wasser unlöslich (nur die niederen Glieder lösen sich ein wenig). Die specifischen Gewichte (beim Schmelzpunkt gemessen) steigen von etwa 0,63 an aufwärts, um sich bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt einer bestimmten Grenze, ca. 0,79, zu nähern.

In chemischer Beziehung unterscheiden sich die Olefine von den Paraffinen wesentlich:

a) Durch *Additionsreactionen.* Sie vereinigen sich leicht mit nascirendem Wasserstoff, mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Chlor, Brom, Jod, rauchender Schwefelsäure, unterchloriger Säure, Untersalpetersäure etc. (daher „ungesättigte Kohlenwasserstoffe“ genannt), und zwar mit im Ganzen 2 Atomen oder 2 einwerthigen Gruppen. Dabei entstehen Aethan oder Substitutionsproducte (Derivate) desselben:


$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6;$$

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2 \text{ (Aethylenchlorid)};$$

$$C_2H_4 + HJ = C_2H_5J;$$

$$C_2H_4 + SO_4H_2 = C_2H_5(SO_4H) \text{ (Aethylschwefelsäure)}.$$

Die Verbindung mit Wasserstoff wird zuweilen durch Platinschwarz bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. bei Aethylen, oder durch Erhitzen zur Rothgluth, sonst durch Erhitzen der Olefine resp. ihrer Dichlor- etc. Additionsproducte mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor bewirkt (vergl. Bildungsweise B. 1. und B. 5. der gesättigten Kohlenwasserstoffe).

Das durch Addition von Chlor entstehende Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, ist auch Oel der holländischen Chemiker ge-

[1]) Vgl. die Anmerkung auf S. 42.

nannt worden, daher die Bezeichnung „Olefine“ für die ganze Classe der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (*Guthrie*). Chlor addirt sich leichter wie Jod, umgekehrt Chlorwasserstoff schwerer wie Jodwasserstoff; Brom und Bromwasserstoff stehen in der Mitte.

Bei Verwendung von Halogenwasserstoff tritt das Halogen an dasjenige Kohlenstoffatom, welches am wenigsten Wasserstoff gebunden enthält; vergl. „Substitutionsproducte“.

Einzelne Olefine vereinigen sich auch mit Wasser unter dem Einflusse verdünnter Säuren langsam zu Alkoholen, z. B. Isobutylen.

Mit rauchender Schwefelsäure vereinigt sich Aethylen schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit englischer erst bei 160 bis 170°, unter Bildung von *Aethylschwefelsäure*, $C_2H_5.O.SO_3H$ (S. 113).

Mit Stickstofftetroxyd, N_2O_4, entsteht aus Amylen das *Amylennitrosat* (Ann. **248**, 161).

b) *Durch ihre Fähigkeit, sich zu polymerisiren*, zumal durch Schwefelsäure oder Chlorzink.

So entstehen aus Amylen, C_5H_{10}, die Polymeren, $C_{10}H_{20}$, $C_{15}H_{30}$ und $C_{20}H_{40}$. Aus tertiärem Butylalkohol entsteht analog beim Erwärmen mit Schwefelsäure bestimmter Concentration das Diisobutylen.

Die Polymerisation vollzieht sich unter Verkettung der bezüglichen Atomgruppen durch neue Kohlenstoffbindung (s. A. **189**, 44).

c) *Durch ihr Verhalten bei der Oxydation.* Sie sind leicht oxydirbar (durch Kaliumpermanganat oder Chromsäure, nicht durch kalte Salpetersäure).

Hierbei werden entweder, durch Sprengung der Kohlenstoffbindung (und zwar der „doppelten“ Bindung, s. S. 58, und A. **197**, 243), Oxydations-Bruchstücke (Säuren) von geringem Kohlenstoffgehalte gebildet, oder es tritt, bei vorsichtiger Verwendung von Permanganat, keine Abspaltung von Kohlenstoffatomen ein, sondern es werden zwei Hydroxylgruppen eingefügt unter Bildung eines zweiwerthigen Alkohols (Glycols, s. d., u. B. **21**, 1230).

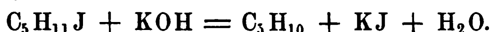
Bildungsweisen. a) Olefine entstehen neben Paraffinen bei der trockenen Destillation mancher Substanzen, wie *Holz*, Braunkohle, Steinkohle; auch bei der Destillation des Paraffins, vergl. S. 45 und 53; daher enthält das Leuchtgas die Olefine C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8 etc.

b) Aus den *Alkoholen* $C_nH_{2n+1}.OH$ durch Abspaltung von Wasser beim Erhitzen mit Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Chlorzink etc. Zwischenproduct bei Anwendung von Schwefelsäure ist Alkylschwefelsäure, z. B. Aethylschwefelsäure,

$C_2H_5(SO_4H)$, welche bei höherem Erhitzen in Alkylen und Schwefelsäure zerfällt. — Diese Methode ist besonders für die niederen Homologen anwendbar. Manche Alkohole spalten sich schon bei stärkerem Erhitzen für sich in Olefine und Wasser; z. B. secundärer Butylalkohol bei 240°.

Aus den Palmitinsäureestern der höheren Alkohole entstehen durch Destillation bei etwas vermindertem Drucke die entsprechenden Olefine neben Palmitinsäure (bequeme Darstellungsweise der höheren Olefine).

c) Aus den *Halogenverbindungen* $C_nH_{2n+1}X$ durch Erhitzen mit alkoholischem Kali, oder Ueberleiten über glühenden Kalk, über heisses Bleioxyd etc.; zuweilen durch blosse Destillation:



$$C_5H_{11}J + KOH = C_5H_{10} + KJ + H_2O.$$

Am geeignetsten hierzu sind die Bromverbindungen.

d) Zuweilen aus Halogenverbindungen $C_nH_{2n}X_2$ durch Wegnahme des Halogens, z. B. Aethylen ans Aethylenbromid, $C_2H_4Br_2$, mittelst metallischen Zinks:



$$C_2H_4Br_2 + Zn = C_2H_4 + ZnBr_2.$$

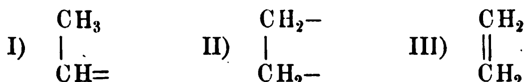
e) Aus *zweibasischen Säuren* der Bernsteinsäurereihe durch Electrolyse; z. B. giebt Bernsteinsäure Aethylen:



$$C_2H_4(COOH)_2 = C_2H_4 + 2CO_2 + H_2.$$

Einige weitere Bildungsweisen sind denjenigen D. 1. und 2. der Paraffine entsprechend.

Constitution der Olefine. Für das bei Austritt von 2 Atomen Wasserstoff aus Aethan entstehende Aethylen sind folgende Formeln zu berücksichtigen:



I) CH_3 | $CH=$ II) CH_2- | CH_2- III) CH_2 || CH_2

Nach Formel I) und II) hätte man im Aethylenmolecül zwei freie Kohlenstoffaffinitäten anzunehmen. Die Formel III) ergiebt sich unter der Annahme, dass die an jedem der beiden Kohlenstoffatome durch Austritt von Wasserstoff frei werdende Affinität zur nochmaligen Bindung dieser Atome an einander, d. i. zur Herstellung einer „doppelten Bindung“, verwendet wird.

Bei der Wiederanlagerung von 2 Atomen Wasserstoff oder Halogen würden diese nach I) und II) mittelst der zwei freien Affinitäten des Kohlenstoffs gebunden, nach III) wird die doppelte Bindung wieder in eine einfache verwandelt, so dass an jedem

Kohlenstoffatom eine Affinität frei wird, welche zur Bindung der zwei hinzutretenden Atome verwendet wird.

Nun hat das durch Addition von Brom an Aethylen entstehende Aethylenbromid aus bei diesem zu erörternden Gründen die Constitution CH_2Br-CH_2Br, und desgleichen die durch Addition von ClOH (d. i. Cl und OH) entstehende Verbindung, Glycolchlorhydrin (s. dieses), die Constitution $CH_2Cl-CH_2.OH$. Folglich ist Formel I) ausgeschlossen, nach welcher diese Substanzen die Formeln CH_3-CHBr_2 und $CH_3-CHCl(OH)$ erhalten müssten.

Die Formel III) ist wahrscheinlicher als II):

a) wegen der Nichtexistenzfähigkeit des Methylens, $CH_2=$, statt dessen bei Versuchen, es darzustellen, stets C_2H_4 entsteht (s. f. S.), so dass wahrscheinlich freie Affinitäten in Kohlenwasserstoffen nicht existiren können;

b) weil man sonst die Existenz zweier isomerer Aethylene (II u. I) erwarten müsste, während die auf die Darstellung eines Isomeren des Aethylens gerichteten Versuche (s. S. 60) stets resultatlos geblieben sind (*Tollens*, *L. Meyer*); weil ferner auch von den nächst höheren Homologen, Propylen und Butylen, weit mehr Isomere existiren müssten als darstellbar sind;

c) weil die freien Affinitäten, welche man nach II) anzunehmen hätte, sich in Kohlenwasserstoffen nie einzeln finden, was dann doch ebenso wohl möglich sein müsste, sondern stets nur paarweise, und zwar nur an je zwei benachbarten Kohlenstoffatomen (wie sich aus der Constitution der bei der Anlagerung von z. B. Brom sich bildenden Verbindungen ergiebt).

Es ist daher anzunehmen, dass im Aethylen und seinen Homologen, der Formel III) entsprechend, eine doppelte Kohlenstoffbindung vorhanden ist.

Unter dieser *doppelten* Bindung hat man indess nicht etwa eine dichtere oder festere zu verstehen. Vielmehr sind nach S. 57 die Olefine der Oxydation leichter als die Paraffine zugänglich, und werden dabei leicht an der Stelle der doppelten Bindung gespalten. Auch andere (zumal physicalische) Verhältnisse deuten darauf hin, dass die doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen gerade umgekehrt eine *lockerere* als die einfache Bindung ist. Vergl. z. B. *Brühl*, Ann. **211**, 162.

1. Ein **Methylen**, CH_2, existirt, wie bereits a. v. S. erwähnt, nicht; vielfache Versuche, es darzustellen, z. B. durch Entziehung von Wasserstoff und Chlor aus CH_3Cl, Chlormethyl, haben statt seiner Aethylen, C_2H_4, ergeben (*Perrot*, *Butlerow*):



$$2\,CH_3Cl - 2\,HCl = C_2H_4,$$

indem die zwei entstehenden CH_2-Reste sich vereinigen, in gleicher Weise, wie zwei Methylgruppen nach S. 46 zu Aethan, C_2H_6, zusammentreten.

2. **Aethylen**, *Elayl*, *ölbildendes Gas*, C_2H_4, $= CH_2{=}CH_2$. Es wurde 1795 von vier holländischen Chemikern entdeckt. Seine Formel wurde von *Dalton* festgestellt.

Bildungsweisen: siehe oben. Das Leuchtgas enthält meist 4 bis 5 Proc. Aethylen. *Darstellung* z. B. durch Erhitzen von Alkohol mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, unter Zufügung von Sand. Nebenher entsteht etwas schweflige Säure u. a. S. Kleine Mengen sind bequem aus Aethylenbromid und Zink darstellbar. Es entsteht ferner aus Aethylidenchlorid durch Erhitzen mit Natrium, statt seines oben angedeuteten hypothetischen Isomeren.

Eigenschaften. Bei 0^0 unter 44 Atmosphären flüssig. Siedepunkt $- 103^0$, Sm.-P. $- 160^0$. In Wasser und Alkohol sehr wenig löslich. Brennt mit leuchtender Flamme; bildet mit Sauerstoff ein explosives Gemenge. Mit Chlor (2 Vol.) rasch gemischt und entzündet, brennt es mit dunkelrother Flamme, unter Salzsäurebildung und starker Russabscheidung. In starker Glühhitze verwandelt es sich unter Kohlenstoffabscheidung in Methan, CH_4, Aethan, C_2H_6, Acetylen, C_2H_2, etc. Mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwamm bildet es Aethan, C_2H_6.

3. **Propylen**, C_3H_6, $= CH_2{=}CH{-}CH_3$. Nur ein zu den Olefinen gehöriges Propylen ist bekannt, desgleichen nach der Theorie nur eins möglich: ein methylirtes Aethylen (s. S. 55). Bei Annahme von zwei freien Affinitäten statt einer doppelten Bindung sollte man die Existenz von vier isomeren Propylenen erwarten. — Darstellbar aus Isopropyljodid und Kalilauge, oder aus Glycerin durch Erhitzen mit Zinkstaub. Es ist noch bei $- 40^0$ gasförmig. Isomer ist das Trimethylen (s. Abschn. XV).

4. Von *Butylenen*, C_4H_8, sind drei bekannt und drei nach der Theorie möglich (s. unten). Alle drei sind gasförmig; ihre Siedepunkte liegen zwischen $- 6$ und $+ 3^0$. Das **Butylen** und **Pseudobutylen** leiten sich vom normalen Butan, das **Isobutylen** vom Isobutan ab, indem sie sich mit zwei Atomen Wasserstoff zu diesen Kohlenwasser-

stoffen vereinigen lassen. Das erste, auch α-Butylen genannt, wird aus Normal-, das zweite, β-Butylen, aus secundärem, und das dritte, γ-Butylen, aus tertiärem Butyljodid (s. diese) durch Kalilauge, letzteres auch aus Isobutylalkohol und Schwefelsäure gewonnen. Die Isomerie der beiden vom N.-Butan sich ableitenden Butylene erklärt sich durch die Annahme eines verschiedenen Ortes der doppelten Bindung: $CH_3—CH_2—CH=CH_2$, α-Butylen; $CH_3—CH=CH—CH_3$, β-Butylen. Das Isobutylen erhält die Formel $(CH_3)_2=C=CH_2$. Hiermit steht das verschiedene Verhalten der Isomeren bei der Oxydation in Einklang, welche stets an der Stelle der doppelten Bindung erfolgt.

Isomer ist das Tetramethylen, s. Abschnitt XV.

5. Von *Amylenen*, C_5H_{10}, existirt bereits eine grössere Anzahl von Isomeren, darunter das **Amylen,** welches aus dem gewöhnlichen Amylalkohol durch Erhitzen mit Chlorzink neben einem Isomeren, dem Isoamylen, erhalten wird (Siedepunkt 35⁰). Für dasselbe nimmt man die Constitutionsformel an: $(CH_3)_2C=CH—CH_3$, = Trimethyläthylen.

Isomer ist das Pentamethylen, s. Abschnitt XV.

6. **Diisobutylen,** C_8H_{16}. Bildung s. o. Siedepunkt 102⁰.

7. Die **höhermolecularen Olefine** mit 12, 14, 16, 18 Kohlenstoffatomen normaler Constitution sind von *Krafft* nach Bildungsweise b) dargestellt worden.

Ceroten und Melen (Schmelzpunkt 62⁰) sind durch Destillation aus dem chinesischen Wachse resp. Bienenwachse gewonnen worden. In Alkohol wenig lösliche, paraffinähnliche Massen.

C. Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-2}: Acetylenreihe.

Uebersicht.

		S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
C_2H_2	Acetylen . . .	Gas	$C_{12}H_{22}$	Dodecyliden, norm.	—9⁰	105⁰ [2]
C_3H_4	Allylen . . . Allen	„ „	$C_{14}H_{26}$	Tetradecyliden „	+6⁰	134⁰
C_4H_6	Crotonylen etc. (Butene) . .	18⁰ [1]	$C_{16}H_{30}$	Hexadecyliden (Cetylen) „	20⁰	160⁰
C_5H_8	Valerylen etc. (Pentene) . .	51⁰				
C_6H_{10}	Diallyl (Hexene)	59⁰ 80⁰	$C_{18}H_{34}$	Octadecyliden „	30⁰	184⁰
C_7H_{12}	Heptene . . . etc.	108⁰	$C_{20}H_{38}$	Eicosyliden „	flüssig	314⁰

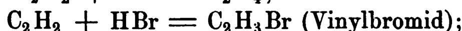
[1]) Von C_4 an S.-P. der normalen Verbindungen. — [2]) S.-P. unter 15 mm Druck.

Eigenschaften. Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe unterscheiden sich von denen der vorhergehenden wiederum durch einen Mindergehalt von je zwei Wasserstoffatomen. Sie sind ihnen wie den Methankohlenwassertoffen in *physicalischer* Beziehung wieder sehr ähnlich. Also sind die niedrigsten bis C_4H_6 gasförmig, die folgenden flüssig, die höchsten fest. Auch in den Schmelz- und Siedepunkten sind bei gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen keine beträchtlichen Abweichungen. Die specifischen Gewichte der normalen Kohlenwasserstoffe, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}, dieser Reihe, beim Schmelzpunkt gemessen, nähern sich wieder mit wachsendem Kohlenstoffgehalte einem Grenzwerthe (0,80) und sind durchgängig etwas höher als in der vorigen Reihe.

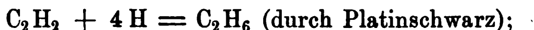
Verhalten. In *chemischer* Beziehung stehen die Acetylene den Olefinen näher als den Paraffinen, insofern als sie wie erstere *ungesättigt* und daher additionsfähig sind.

1. Sie vereinigen sich bei der *Addition* entweder mit *zwei* Atomen Wasserstoff oder Halogen, resp. einem Molecül Halogenwasserstoff zu Olefinen resp. deren Substitutionsproducten, z. B.:

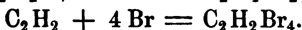

$$C_2H_2 + 2H = C_2H_4;$$


$$C_2H_2 + HBr = C_2H_3Br \text{ (Vinylbromid)};$$

oder mit *vier* Atomen Wasserstoff oder Halogen, oder zwei Molecülen Halogenwasserstoff zu Paraffinen bezw. Substitutionsproducten derselben:

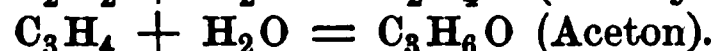

$$C_2H_2 + 4H = C_2H_6 \text{ (durch Platinschwarz)};$$


$$C_2H_2 + 2HBr = C_2H_4Br_2;$$


$$C_2H_2 + 4Br = C_2H_2Br_4.$$

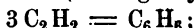
Wie manche Olefine *vereinigen* sich verschiedene Glieder dieser Reihe unter dem *Einflusse verdünnter Säuren mit Wasser*, z. B. giebt Allylen, C_3H_4: Aceton, C_3H_6O; Acetylen: Crotonaldehyd, C_4H_6O (intermediär wohl Acetaldehyd, C_2H_4O). Wie bei den Olefinen werden als Zwischenproducte Aetherschwefelsäuren (s. d.) anzunehmen sein. Auch Quecksilberchlorid und andere Quecksilbersalze bewirken solche Hydratisirung:


$$C_2H_2 + H_2O = C_2H_4O \text{ (Aldehyd)};$$


$$C_3H_4 + H_2O = C_3H_6O \text{ (Aceton)}.$$

2. Auch die *Polymerisationsfähigkeit* ist einigen Acetylenkohlenwasserstoffen eigenthümlich. So verwandelt sich

Acetylen beim Durchleiten durch eine bis zum Weichwerden erhitzte Glasröhre in Benzol (wichtige Synthese des letzteren):



$$3\,C_2H_2 = C_6H_6;$$

nebenher entstehen auch C_8H_8, $C_{10}H_8$ u. a. S. Analog giebt das Allylen, C_3H_4, durch Behandeln mit Schwefelsäure und wenig Wasser Mesitylen, C_9H_{12} (s. Benzolderivate).

3. Als eigenthümliche Reaction tritt für das Acetylen und einen Theil seiner Homologen die Fähigkeit hinzu, mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung oder alkoholischer Silbernitratlösung bei gewöhnlicher Temperatur (rothbraune resp. gelbweissliche) Niederschläge zu liefern, z. B. $C_2Cu_2 + H_2O$; $C_2Ag_2 + H_2O$, welche explosiv sind und durch Säuren unter Rückbildung der Kohlenwasserstoffe zersetzt werden.

Auch metallisches Kalium oder Natrium kann an Stelle des Wasserstoffs eintreten; so liefert Acetylen beim Erhitzen mit Natrium die Verbindungen C_2HNa und C_2Na_2, die durch Wasser oder Säuren wieder unter Abscheidung von Acetylen zersetzt werden.

Jedoch geben nicht alle Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} solche Metallverbindungen, sondern nur die eigentlichen Homologen des Acetylens (welche dreifache Bindung enthalten, s. unten).

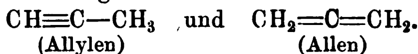
Constitution. Für das Acetylen, C_2H_2, nimmt man auf Grund der bei Aethylen entwickelten Gesichtspunkte die Constitutionsformel:



$$CH{\equiv}CH$$

an, nach welcher die beiden Kohlenstoffatome durch dreifache Bindung zusammenhängen.

Für eine Verbindung C_3H_4 mit offener Kohlenstoffkette sind alsdann die beiden folgenden Constitutionsformeln denkbar:



$$CH{\equiv}C{-}CH_3 \quad \text{und} \quad CH_2{=}C{=}CH_2.$$

(Allylen) (Allen)

Nun existiren thatsächlich zwei Kohlenwasserstoffe C_3H_4. Nur einer von ihnen, das Allylen, giebt Metallverbindungen. Man hat daher dieses als das eigentliche Homologe des Acetylens zu betrachten und in ihm, der ersteren der obigen Formeln entsprechend, dreifache Kohlenstoffbindung anzunehmen, hingegen dem Allen die zweite der obigen Formeln (mit zwei doppelten Bindungen) zuzuschreiben. Die Constitution der durch Brom entstehenden Tetrabrompropane entspricht dieser Auffassung.

Hiernach ist die Fähigkeit, Metallverbindungen zu erzeugen, an das Vorhandensein der Gruppe $-C\equiv CH$ gebunden.

Ist die Gruppe $-C\equiv C-$ beiderseits an Kohlenstoff gebunden, enthält sie also kein direct gebundenes Wasserstoffatom, so entstehen keine Metallverbindungen mehr.

Bei den höheren Homologen können die Isomeriefälle sowohl durch einen verschiedenen Ort der dreifachen Kohlenstoffbindung im Molecül, als auch durch Anwesenheit zweier doppelten Bindungen und verschiedenen Ort derselben bedingt sein. Zur Feststellung der Constitution einer Verbindung dienen die event. Bildung von Metallverbindungen und das Verhalten bei der Oxydation (s. S. 57, u. Oxyd. d. Butylene).

Bildungsweisen. 1. Bei der trockenen Destillation von *Holz*, Braunkohle, Steinkohle etc. neben den bereits früher beschriebenen Kohlenwasserstoffen; z. B. enthält das Leuchtgas Acetylen, Allylen und Crotonylen.

2. Aus den *Halogenverbindungen* $C_nH_{2n}X_2$ und $C_nH_{2n-1}X$ (am besten den Bromverbindungen) durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge:



$$C_2H_4Br_2 = C_2H_3Br + HBr;$$



$$C_2H_3Br = C_2H_2 + HBr.$$

Ferner aus den ungesättigten Alkoholen, $C_nH_{2n}O$, durch Abspaltung von Wasser.

3. Aus den Säuren der Fumarsäurereihe durch Electrolyse (*Kekulé*).

4. Beim Erhitzen mit trockenem Kali einerseits, mit Natrium andererseits werden gewisse Acetylenkohlenwasserstoffe in Isomere verwandelt.

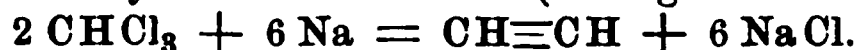
Das Acetylen speciell entsteht ferner:

5. Aus seinen *Elementen*, wenn man zwischen Kohlenspitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoff den electrischen Lichtbogen überströmen lässt (*Berthelot*). (Vgl. B. **23**, 1637.)

6. Aus C_2Ca oder C_2K_2 durch Zersetzung mit Wasser.

7. Bei der *unvollständigen Verbrennung* vieler kohlenstoffhaltigen Verbindungen (z. B. in der zurückgeschlagenen Flamme eines *Bunsen*'schen Brenners).

8. Aus *Chloroform* und Natrium (oder glühendem Kupfer):



$$2\,CHCl_3 + 6\,Na = CH\equiv CH + 6\,NaCl.$$

9. Aus *Aethan*, Aethylen, Methan, in der Glühhitze oder durch Einwirkung des Inductionsfunkens (s. S. 48 und 60).

Acetylen, C_2H_2. Wurde zuerst von *Davy* 1839 unrein (aus C_2Ca), 1849 von *Berthelot* rein dargestellt. Im Leuchtgas vorhanden

(0,06 Proc.). Beste Darstellung aus Aethylenbromid nach Bildungsweise 2. Gas; bei 1^0 unter 48 Atmosphären Druck flüssig. Brennt mit leuchtender und stark russender Flamme. Riecht eigenthümlich unangenehm. Löst sich im gleichen Volum Wasser, in $^1/_6$ Vol. Alkohol. Ist giftig und verbindet sich mit dem Hämoglobin des Blutes. Zerfällt durch explodirendes Knallquecksilber (unter Detonation) und durch den electrischen Funken in seine Elemente.

Vereinigt sich mit Wasserstoff beim Erhitzen unter dem Einflusse von Platinmohr zu Aethan, oder durch Behandeln seiner Kupferverbindung mit Zink und Ammoniak zu Aethylen. Ein Gemenge von Acetylen mit Sauerstoff explodirt heftig beim Entzünden. Chromsäure oxydirt Acetylen zu Essigsäure, Kaliumpermanganat zu Oxalsäure. Mit Stickstoff bildet es unter dem Einflusse des Inductionsfunkens Cyanwasserstoff (s. d.); mit Chlor gemischt verpufft es, doch sind additionelle Verbindungen (z. B. $C_2H_2Cl_2$) darstellbar. Durch die dunkelrothe Kupferverbindung, $C_2Cu_2 + H_2O$ (vielleicht $C_2H—Cu—Cu[OH]$), ist noch $^1/_{200}$ mg nachweisbar. Dieselbe explodirt durch Schlag und beim Erhitzen auf wenig über 100^0.

Allylen, C_3H_4, $= CH_3—C{\equiv}CH$, ist darstellbar aus Propylenbromid, $C_3H_6Br_2$ (gleich $CH_3—CHBr—CH_2Br$). Dem Acetylen sehr ähnlich.

Allen, C_3H_4, $= CH_2{=}C{=}CH_2$, ist darstellbar durch Electrolyse von Itaconsäure. Gasförmig. Giebt keine Metallverbindungen.

Crotonylen, C_4H_6, ist im Leuchtgas enthalten und aus Erythrit durch Jodwasserstoff darstellbar. Isomer oder identisch damit ist das

Pyrrolylen, C_4H_6, $= CH_2{=}CH—CH{=}CH_2$, ein aus Pyrrolidin darstellbarer Kohlenwasserstoff (s. dieses und B. **18**, 2077).

Piperylen, C_5H_8, $= CH_2{=}CH—CH_2—CH{=}CH_2$, ist aus Piperidin erhalten worden (B. **16**, 2059).

Isopren, *Hemiterpen*, C_5H_8, wohl $CH_2{=}C(CH_3)—CH{=}CH_2$, Siedepunkt 37^0, ist nahe verwandt mit den Terpenen, aus welchen es pyrogen entsteht und in welche es durch Polymerisirung übergeht.

Diallyl, *Hexin*, C_6H_{10}, $= CH_2{=}CH—CH_2—CH_2—CH{=}CH_2$. Aus Allyljodid und metallischem Natrium. Siedepunkt 59^0. Geruch durchdringend ätherisch und rettigartig. Giebt keine Metallverbindungen.

Conylen, C_8H_{14} (wohl Isopropylpiperylen), Siedepunkt 125^0, entsteht aus Coniin (B. **14**, 710).

Die **hochmolecularen** Kohlenwasserstoffe dieser Reihe mit 12, 14, 16, 18 Atomen Kohlenstoff sind von *Krafft* aus den entsprechenden Olefinen nach Bildungsweise 2. dargestellt worden.

Isomer mit diesen Kohlenwasserstoffen sind gewisse Hydroderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe, z. B. Tetrahydroxylol, C_8H_{14}; Dekahydronaphtalin, $C_{10}H_{18}$ (s. aromatische Verbindungen).

D. Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-6}.

Unter den noch wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen, denen man zum Theil die Endung „on" („Hexon") gegeben hat, verdienen Erwähnung:

1. **Diacetylen**, C_4H_2, $= CH \equiv C - C \equiv CH$. Wird aus dem Ammonsalze der Diacetylendicarbonsäure erhalten, indem man dasselbe durch Erwärmen mit ammoniakalischer Kupferlösung in die Kupferverbindung des Diacetylens verwandelt und diese mit Cyankalium erwärmt. Eigenthümlich riechendes Gas, welches eine gelbe, schon feucht beim Reiben explodirende Silberverbindung liefert (*Baeyer*, B. 18, 2269).

2. **Dipropargyl**, C_6H_6, $= CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$, wird dargestellt aus Diallyl, C_6H_{10}, durch Addition von Brom (Br_4) und Abspaltung von 4 Mol. Bromwasserstoff. Siedepunkt 85°. Giebt Kupfer- und Silberverbindungen; addirt acht Atome Brom etc. Verdient besonderes Interesse wegen seiner Isomerie mit Benzol. Gleichfalls isomer mit Benzol ist ein anderer

3. **Kohlenwasserstoff** C_6H_6, gleich $CH_3 - C \equiv C - C \equiv C - CH_3$ (B. 20, Ref. 564).

4. **Tropiliden** C_7H_8, S.-P. 114°, aus Tropin (Ann. 217, 133).

II. Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

A. Halogenderivate der Grenzkohlenwasserstoffe.

Allgemeine Eigenschaften. Nur wenige Verbindungen dieser Classe, wie CH_3Cl, C_2H_5Cl, CH_3Br, sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die meisten anderen sind flüssig, diejenigen mit sehr hoher Kohlenstoffatomzahl im Molecül sind fest. Auch solche, welche eine grössere Anzahl von Halogenatomen enthalten, z. B. CJ_4. C_2Cl_6, sind fest, und unter diesen am ersten die Jodverbindungen, welche unter analogen Verhältnissen auch beträchtlich höheren Siedepunkt als die Brom- (und diese wieder einen höheren als die analogen Chlor-)verbindungen besitzen; z. B. C_2H_5J, Siedepunkt 72°; C_2H_5Br, Siedepunkt 39°; C_2H_5Cl, Siedepunkt 12°. Unter vergleichbaren Bedingungen liegt, für je ein Halogenatom, der Siedepunkt der Jodide etwa 50° (40 bis 60°), der der Bromide etwa 22° (20 bis 24°) höher als jener der Chloride.

Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

Methanreihe					Aethylenreihe	S.-P.
Monoderivate	S.-P.	Biderivate	Sm.-P.	S.-P.		
CH_3Cl, Methylchlorid . .	−22°	CH_2Cl_2, Methylenchlorid .		42°	C_2H_3Cl, Vinylchlorid . . (Chloräthylen)	−18°
CH_3Br, Methylbromid . .	+ 4°	CH_2Br_2, Methylenbromid		97°		
CH_3J, Methyljodid . . .	44°	CH_2J_2, Methylenjodid . .	+ 4°	180°	C_2H_3Br, Vinylbromid . .	23°
C_2H_5Cl, Aethylchlorid .	12°	$C_2H_4Cl_2$, $-Br_2$, $-J_2$, je zwei Isomere:			C_2H_3J, Vinyljodid	56°
C_2H_5Br, Aethylbromid .	39°					
C_2H_5J, Aethyljodid . . .	72°	Aethylenchlorid		84°	C_3H_5Cl, Allylchlorid . . .	46°
		Aethylidenchlorid		57°	C_3H_5Br, Allylbromid . .	70°
C_3H_7Cl, $-Br$, $-J$, je 2 Isomere, z. B. Normalpropyljodid	102°	Aethylenbromid	+ 9°	131°	C_3H_5J, Allyljodid	101°
Isopropyljodid .	89°	Aethylidenbromid		110°		
		Triderivate.				
C_4H_9Cl, $-Br$, $-J$, je 4 Isomere, z. B.		$CHCl_3$, Chloroform . . .	−70°	61°	$C_2H_2Cl_2$, Dichloräthylen	55°
1. norm. primär.	130°	$CHBr_3$, Bromoform . . .	+ 2°	151°	C_2HCl_3, Trichloräthylen .	88°
2. Iso-, primäres	120°	CHJ_3, Jodoform	119°	subl.	C_2Cl_4, Tetrachloräthylen	121°
3. secundäres .	117°	$C_2H_3Cl_3$, Methylchloroform		74°		
4. tertiäres Butyljodid .	98°	$C_3H_5Cl_3$, Trichlorhydrin .		158°		
		Höhere Substitutionsproducte.			Acetylenreihe.	
$C_5H_{11}Cl$, Isoamylchlorid .	101°	CCl_4, Tetrachlorkohlenstoff		77°	C_2HCl, Monochloracetylen	Gas
$-J$, Isoamyljodid .	147°	CJ_4, Tetrajodkohlenstoff .	fest	zers.	C_2HBr, Monobromacetylen	Gas
$C_6H_{13}Cl$, Hexylchlorid .	126°	C_2Cl_6, Perchloräthan . . .	185°	185°		
etc.						

Die Anfangsglieder haben in flüssiger Form theilweise zunächst ein höheres specifisches Gewicht als Wasser, z. B. CH_3J, Spec. Gew. 2,2; C_2H_5Br, Spec. Gew. 1,47. Mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl werden die Substanzen indessen mehr paraffinähnlich (indem der Einfluss des Halogens zurücktritt) und demgemäss leichter als Wasser.

Die Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe sind in Wasser (fast oder ganz) unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, damit oft in jedem Verhältniss mischbar, und auch in Eisessig löslich. Sie besitzen oft einen süsslichen, ätherischen Geruch, der mit der Flüchtigkeit abnimmt. Sie sind meist brennbar: Methyl- und Aethylchlorid brennen mit grün gesäumter Flamme, während Jodäthyl und Chloroform nur schwierig entzündbar sind. Manche Glieder der Reihe mit ein oder zwei Kohlenstoffatomen bewirken eingeathmet Gefühl- oder Bewusstlosigkeit, z. B. $CHCl_3$, CH_2Cl_2, $C_2H_3Cl_3$, C_2H_5Br und C_2HCl_5.

Das Halogen ist in allen diesen Verbindungen fester als in den anorganischen Salzen gebunden, so dass ein Zusatz von Silbernitrat zur alkoholischen Lösung der Chlorverbindungen, z. B. Chloroform, keinen Niederschlag von Chlorsilber bewirkt. Immerhin ist in ihnen das Halogen meistens leicht gegen andere Elemente oder Gruppen austauschbar, weshalb sie für organische Reactionen theilweise hervorragende Wichtigkeit besitzen. Es gilt dies zumal von den Jod- und Bromverbindungen, weil sie reactionsfähiger sind wie die Chloride; so reagirt Bromäthyl in der Siedehitze und Jodäthyl schon in der Kälte mit Silbernitrat. Zudem sind sie wegen ihrer minder grossen Flüchtigkeit leichter zu handhaben.

In allen Halogenderivaten kann das Halogen durch Rückwärtssubstitution wieder gegen Wasserstoff ersetzt werden, z. B. durch Natriumamalgam, durch Zinkstaub und Salzsäure oder Essigsäure; oder durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (s. Bildungsweise B. 1, S. 45).

Auch Fluorverbindungen sind bekannt.

Bildungsweisen. 1. Durch *Substitution.*

Chlor und Brom wirken meist direct substituirend (s. S. 43). Bei den gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist die Einwirkung schon in der Kälte eine sehr energische; so wirkt Chlor auf

Methan leicht unter Explosion ein, so dass Verdünnung durch Kohlensäure nothwendig ist. Bei den höhermolecularen Kohlenwasserstoffen ist Erwärmen erforderlich.

Der Eintritt des ersten Halogenatoms erfolgt am leichtesten; die Schwierigkeit der Einführung wächst mit der Anzahl der bereits vorhandenen Halogenatome. Die Einwirkung des Halogens wird durch Sonnenlicht und durch Gegenwart von Jod erleichtert. Aus den höheren Kohlenwasserstoffen entstehen meist zwei isomere Monosubstitutionsproducte. Der erwähnte Zusatz von Jod dient zum Uebertragen des Chlors, welches dadurch zu Dreifach-Chlorjod verflüssigt wird und als solches wirkt ($JCl_3 = JCl + Cl_2$). Zum Uebertragen von Chlor dienen auch Antimonpentachlorid und ähnliche Chloride, ferner Eisenchlorid, welches auch in gleicher Weise vortrefflich zur Bromirung (und Jodirung) verwendbar ist (B. **18**, 2017; Ann. **231**, 195). Zur durchgreifenden Chlorirung sättigt man bei Jodgegenwart wiederholt mit Chlor und erhitzt im Rohre auf höhere Temperatur.

Aus Methan entstehen der Reihe nach alle Substitutionsproducte bis zu CCl_4.

Aethan liefert zunächst Chloräthyl, C_2H_5Cl, dann Aethylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, u. s. f., schliesslich C_2Cl_6.

Aus Propan entsteht zunächst Normalpropylchlorid, C_3H_7Cl, schliesslich C_3Cl_8. Letzteres zerfällt bei durchgreifender Chlorirung in C_2Cl_6 und CCl_4, das Perchloräthan desgleichen in 2 Mol. CCl_4. Beim Versuch einer durchgreifenden Chlorirung von Butan und höheren Kohlenwasserstoffen tritt stets ein analoger Zerfall des Molecüls ein.

CBr_4 und andere ähnliche Verbindungen sind in Bromderivate des Benzols überführbar.

Jod wirkt selten direct substituirend ein, da bei eventueller Substitution Jodwasserstoff entstehen müsste, welcher dann nach S. 45 wieder rückwärts substituiren würde. Zum Eintritt einer Reaction ist daher der entstehende Jodwasserstoff durch Jodsäure oder Quecksilberoxyd zu entfernen. Die Jodsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe werden meist indirect (nach 2. oder 3.) gewonnen.

2. Aus *ungesättigten Kohlenwasserstoffen*.

Dieselben verbinden sich nach S. 62 leicht mit Halogen oder Halogenwasserstoff.

Auf diese Weise entstehen natürlich keine Methanderivate.

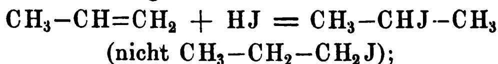
Aethylen giebt mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff: Aethylchlorid, -bromid, -jodid, also Monosubstitutionsproducte des Aethans. Mit Chlor etc. giebt es Bisubstitutionsproducte.

Die durch Chlor entstehende Verbindung $C_2H_4Cl_2$ heisst Aethylenchlorid, und ist *isomer* mit dem aus Aethylchlorid

durch weitere Chlorirung entstehenden Aethylidenchlorid. (Erklärung dieser Isomerie s. S. 75.)

Propylen vereinigt sich mit Jodwasserstoff zu Isopropyljodid, C_3H_7J, welches durch Abspaltung von Jodwasserstoff wieder in Propylen übergeführt wird. Dasselbe Propylen entsteht aber auch aus einer dem Isopropyljodid *isomeren* Verbindung, dem normalen Propyljodid (wie natürlich auch aus dem oben erwähnten normalen Propylchlorid) durch Jod- (resp. Chlor-) wasserstoff-Abspaltung, so dass indirect das normale Propyljodid (chlorid) in das Isopropyljodid überführbar ist (s. S. 74). Analog entstehen aus den drei Butylenen zwei Butyljodide, nämlich secundäres und tertiäres Butyljodid, und diese, wie die zwei anderen ausserdem existirenden Butyljodide (s. S. 74) liefern durch alkoholische Kalilauge umgekehrt jene Butylene, so dass die beiden letzteren Butyljodide in die beiden ersteren isomeren Jodide überführbar sind. Weiteres S. 74.

Wie das Studium der Constitution der entstandenen Verbindungen zeigt, tritt das Halogen bei diesen additionellen Reactionen stets an dasjenige Kohlenstoffatom, an welches die wenigsten Wasserstoffatome gebunden sind, z. B.:



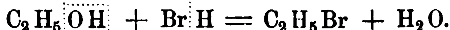
$$CH_3-CH=CH_2 + HJ = CH_3-CHJ-CH_3$$
$$(\text{nicht } CH_3-CH_2-CH_2J);$$

es entstehen daher von C_3H_7X an so nur „secundäre“ und „tertiäre“ Verbindungen.

Die Namen „primäre, secundäre, tertiäre“ Verbindungen beziehen sich auf die Namen der betreffenden (primären, secundären und tertiären) Alkohole, aus welchen erstere nach Bildungsweise 3.a) erhalten werden können.

3. Aus *sauerstoffhaltigen Verbindungen.*

a) Aus den Alkoholen $C_nH_{2n+1}.OH$. In diesen kann das Hydroxyl, OH (s. S. 18 und 82), leicht gegen Chlor, Brom, Jod unter dem Einfluss von Halogenwasserstoffsäure ausgetauscht werden, z. B.:



$$C_2H_5OH + BrH = C_2H_5Br + H_2O.$$

Bei solchem Austausch nimmt das Halogen die Stelle des Hydroxyls ein, so dass die Constitution der Halogenproducte derjenigen der verwendeten Alkohole entspricht.

Bei der Einwirkung dieser Säuren tritt indessen ein Gleichgewichtszustand ein, da auch im umgekehrten Sinne obiger

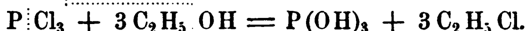
Gleichung eine Reaction vor sich geht; man muss daher zur Darstellung einen grossen Ueberschuss von Halogenwasserstoff anwenden (z. B. mit dem Gas sättigen, in eine Röhre einschmelzen und erhitzen), oder das sich bildende Wasser durch Schwefelsäure oder Chlorzink wegnehmen etc.

Chlormethyl und -äthyl werden leicht durch Destillation des betr. Alkohols mit Kochsalz und Schwefelsäure, oder durch Einleiten von Salzsäuregas in den erhitzten Alkohol, in welchem das halbe Gewicht Zinkchlorid gelöst ist, erhalten (*Groves*).

Zum Austausch von Hydroxyl gegen Chlor sind ferner die Chlorverbindungen des Phosphors verwendbar, welche sich mit Alkoholen ähnlich wie mit Wasser umsetzen:



$$P|Cl_3 + 3H|OH = P(OH)_3 + 3HCl;$$



$$P|Cl_3 + 3C_2H_5|OH = P(OH)_3 + 3C_2H_5Cl.$$

Besonders häufig wird Fünffach-Chlorphosphor zu diesem Zwecke benutzt, welcher dabei in der Regel in Phosphoroxychlorid übergeht:



$$PCl_5 + C_2H_5.OH = C_2H_5Cl + HCl + POCl_3.$$

Auch Phosphoroxychlorid wird zuweilen angewendet.

Besonders wichtig ist die Verwendung von Halogenverbindungen des Phosphors zur Darstellung der Brom- und Jodverbindungen. Man braucht erstere zu diesem Zweck nicht vorher darzustellen, sondern lässt Phosphor und Brom oder Jod bei Gegenwart des Alkohols langsam zusammentreten:



$$3CH_3.OH + P + 3J = 3CH_3J + PO_3H_3.$$

b) Auch aus mehrwerthigen Alkoholen erhält man Halogensubstitutionsproducte, z. B. aus Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, durch Phosphorpentachlorid Trichlorhydrin, $C_3H_5Cl_3$, oder durch Jod und Phosphor je nach den Bedingungen (S. 74) Isopropyljodid, C_3H_7J, oder Allyljodid, C_3H_5J. Aus Mannit, $C_6H_8(OH)_6$, entsteht durch Jodwasserstoff Hexyljodid, $C_6H_{13}J$, indem Jodwasserstoff gleichzeitig reducirend wirkt.

c) Aus Aldehyden und Ketonen (s. d.) entstehen durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid Dichlorsubstitutionsproducte, z. B. Aethylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, aus Aldehyd, C_2H_4O; Acetonchlorid, $C_3H_6Cl_2$, aus Aceton, C_3H_6O.

d) Auch aus Säuren sind zuweilen Halogensubstitutionsproducte durch Austausch von O und OH gegen drei Chloratome dargestellt worden.

4) Die Chlor- und Bromverbindungen entstehen öfters aus den Jod- bezw. auch Bromverbindungen, indem man durch Behandeln mit einem stärkeren Halogen das schwächere aus ihnen *verdrängt*, so z. B. Isopropylbromid aus Isopropyljodid; CH_2Br_2 aus CH_2J_2; auch durch Behandlung mit Mercurichlorid oder Stannichlorid, auch wohl rauchender Salzsäure, also durch doppelten *Austausch*. Umgekehrt lassen sich die Chlor- oder Bromverbindungen in Jodverbindungen überführen durch Erhitzen mit Jodnatrium, z. B. in alkoholischer Lösung (B. **18**, 519), Jodkalium, trockenem Jodcalcium (B. **16**, 392), ferner durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure.

Fluorverbindungen entstehen analog aus Fluorsilber und Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid oder Jodalkyl.

5) Durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Fluor vermag Fluorkohlenstoff, CF_4, zu entstehen.

6) *Specielle Bildungsweisen*, s. CH_3Cl, $CHCl_3$, CHJ_3.

1. Monosubstitutionsproducte.

1. *Methylverbindungen*, CH_3X. **Chlormethyl**, CH_3Cl (*Dumas* und *Peligot*, aus CH_4O, 1836). Darstellung aus Methylalkohol, Chlorzink und Salzsäure, s. S. 71; ferner durch Destillation der Schlempe der Zuckerfabriken und Erhitzen des gebildeten salzsauren Trimethylamins, $N(CH_3)_3 . HCl$, auf 360⁰ (*Vincent*). Farbloses, ätherisch riechendes Gas. Siedepunkt — 22⁰. In Wasser wenig löslich (4 Vol. in 1 Vol.), leichter löslich in Weingeist. Verwendung zur Kälteerzeugung, zur Extraction von Blumenparfüms, in der Farbstoffindustrie zur Methylirung von Farbstoffen. Brennt mit grün gesäumter Flamme.

Methylbromid, CH_3Br (*Bunsen* 1844 aus Kakodylverbindungen). Darstellung aus Methylalkohol, Phosphor und Brom. Siedepunkt + 4,5⁰, Specif. Gew. 1,73 bei 0⁰. Riecht wie Chlormethyl angenehm ätherisch, an Chloroform erinnernd; schmeckt brennend, und ist nur schwierig brennbar.

Methyljodid, CH_3J (*Dumas* und *Peligot*). Darstellung aus Methylalkohol, Phosphor und Jod. Siedepunkt 44⁰, Specif. Gew. 2,27 bei 25⁰. Wird es mit der 16-fachen Menge Wasser auf 100⁰ erhitzt, so entstehen Methylalkohol und Jodwasserstoff. Nur schwierig entzündlich.

2. *Aethylverbindungen*, C_2H_5X. **Aethylchlorid**, C_2H_5Cl (*Basilius Valentinus*: „Spiritus salis et vini", oder „versüsster Weingeist"). Bildung aus Aethan durch Chlor (*Schorlemmer*) s. S. 49 und 69. Darstellung nach *Groves* (1874) s. S. 71. Entsteht bei der Fabrikation des Chlorals als Nebenproduct. Leicht comprimirbares Gas (Siedepunkt $+12^0$), das mit grün gesäumter Flamme brennt.

Aethylbromid, C_2H_5Br (*Serullas* 1827). Darstellung aus Alkohol durch Phosphor und Brom, auch durch Bromkalium und Schwefelsäure. Brennt mit schön grüner, nicht russender Flamme, welche Bromdämpfe ausstösst. Wirkt wie Aether als Anästheticum.

Aethyljodid, C_2H_5J (*Gay-Lussac* 1815). Darstellung aus Alkohol (von 90 Proc.), Phosphor und Jod. Farblose, eigenthümlich ätherisch und etwas lauchartig riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedepunkt 72^0, Specif. Gew. 1,94. In Wasser fast unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, nur schwierig entzündlich. Wird es mit Wasser auf 100^0 erhitzt, so setzt es sich zu Alkohol und Jodwasserstoff um, analog Jodmethyl. Chlor verwandelt es in Chloräthyl, Brom in Bromäthyl. Am Licht scheidet es Jod aus. Verwendung zu Inhalationen bei Asthma.

Aethylfluorid, C_2H_5F. Bei -48^0 flüssiges Gas von ätherischem Geruch, das mit blauer Flamme brennt und Glas nicht angreift.

3. *Propyl- und Isopropylverbindungen*, C_3H_7X.

Von den Verbindungen C_3H_7X existiren je zwei isomere Formen, die Normal-Propyl- und die Iso-Propylverbindungen, von denen die ersteren etwas höher sieden, als die entsprechenden letzteren. Jenen kommt die Constitutionsformel $CH_3{-}CH_2{-}CH_2X$ zu wegen ihrer Darstellbarkeit aus Normal-Propylalkohol (S. 92), letztere besitzen die Constitution $CH_3{-}CHX{-}CH_3$ wegen ihrer Ableitbarkeit vom Isopropylalkohol (S. 93) und damit vom Aceton (s. d.), von Substanzen, deren Constitution leicht zu ermitteln ist.

Auch der Theorie nach sind nur diese beiden Fälle möglich, da das Propan, $CH_3{-}CH_2{-}CH_3$, nur zwei Arten von Wasserstoffatomen enthält und gegen Halogen austauschen kann, nämlich 1) sechs, welche an die beiden Endkohlenstoffatome, und 2) zwei, welche an das mittelständige Kohlenstoffatom gebunden sind.

Uebergang der normalen in die Isoverbindungen siehe S. 70.

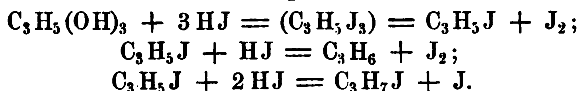
Normal-Propylchlorid, siehe S. 69 und Tabelle S. 67.

Normales Propylbromid geht bei 280° (unvollständig) in **Isopropylbromid über.** Desgleichen wandelt sich ersteres beim Erhitzen mit Bromaluminium direct in letzteres um; intermediär entsteht eine Aluminiumverbindung (*Kekulé-Schrötter*).

Das **Normalpropyljodid** entsteht aus dem zugehörigen Alkohol.

Physicalische Charaktere obiger Verbindungen s. Tab. S. 67.

Das **Isopropyljodid** wird dargestellt aus Glycerin, Phosphor und Jod (s. S. 71; das dort erwähnte Allyljodid ist Zwischenproduct, ausserdem entsteht Propylen):



$$C_3H_5(OH)_3 + 3\,HJ = (C_3H_5J_3) = C_3H_5J + J_2;$$
$$C_3H_5J + HJ = C_3H_6 + J_2;$$
$$C_3H_5J + 2\,HJ = C_3H_7J + J.$$

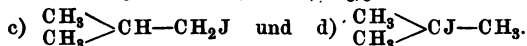
4. *Butylhalogenverbindungen*, C_4H_9X, existiren bereits in je vier isomeren Formen, die auch zum Theil im Siedepunkt beträchtlicher (bis 30°) unter einander differiren.

In der That lässt die Theorie die Existenz von vier Isomeren, z. B. Butyljodiden, vorhersehen. Vom Normal-Butan leiten sich ab:

a) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2J$ **Normal-Butyljodid** (*Linnemann*) und b) $CH_3—CH_2—CHJ—CH_3$, **secundäres Butyljodid**

dem entsprechend, dass auch in diesem Kohlenwasserstoffe zwei Arten von Wasserstoffatomen: a) an endständige und b) an mittelständige Kohlenstoffatome gebundene, vorhanden sind.

Vom Trimethylmethan, $CH\equiv(CH_3)_3$, leiten sich analog ab:



c) $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH—CH_2J$ und d) $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CJ—CH_3$.

Isobutyljodid (*Wurtz*) **tertiäres Butyljodid** (*Butlerow*)

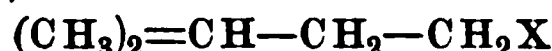
Die *Constitution* dieser vier Verbindungen folgt u. A. aus derjenigen der zugehörigen vier Butylalkohole (S. 93), aus welchen sie sich durch Halogenwasserstoff (HJ) darstellen lassen.

Bezüglich der Umwandlung von a) in das Isomere b), und von c) in d) siehe S. 70. Das Isobutylbromid geht schon beim blossen Erhitzen auf 230 bis 240° in die tertiäre Verbindung über, was durch intermediäre Bildung von Butylen zu erklären ist.

Die *Isobutylverbindungen* sind am leichtesten darstellbar (aus Isobutylalkohol). Die *tertiären* zerfallen mit Wasser leicht in den zugehörigen Alkohol und Halogenwasserstoff, das Jodid schon in der Kälte. Constitution des tertiären Butyljodids s. auch Seite 51.

5. Von *Isomeren* $C_5H_{11}X$, z. B. **Amylchlorid,** sind bereits acht denkbar (sechs Amylchloride sind bekannt). Unter ihnen sind hervor-

zuheben **Isoamylchlorid, -bromid** etc., Verbindungen, die man aus Isoamylalkohol erhält, und denen man die Constitution



$$(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2X$$

zuschreibt.

6. Bekannt sind ferner analoge Verbindungen mit 6 bis 12 und mehr, sowie z. B. mit 16 und 30 Kohlenstoffatomen. Ein **secundäres Hexyljodid,** $CH_3{-}(CH_2)_3{-}CHJ{-}CH_3$, entsteht aus Mannit oder Dulcit durch Jodwasserstoff und Phosphor.

Cetylbromid und **-jodid,** $C_{16}H_{33}Br$, $C_{16}H_{33}J$, sind bei mittlerer Temperatur erstarrende Flüssigkeiten.

2. Bisubstitutionsproducte.

1. *Methylenverbindungen*, CH_2X_2. **Methylenchlorid,** CH_2Cl_2, **Methylenbromid,** CH_2Br_2, **Methylenjodid,** CH_2J_2, sind farblose Flüssigkeiten, welche man aus den Trihalogensubstitutionsproducten durch partielle Rückwärtssubstitution oder aus den Monosubstitutionsproducten durch weitere Einführung von Halogen erhält. Siehe Tabelle S. 67.

2. *Aethylen- und Aethylidenverbindungen*, $C_2H_4X_2$.

Verbindungen $C_2H_4X_2$ sind in je zwei isomeren Formen bekannt, welchen man die Constitutionsformeln:



$CH_2X{-}CH_2X$ (Aethylenverbindungen) und $CH_3{-}CHX_2$ (Aethylidenverbindungen)

zuschreibt.

Die *Aethylenverbindungen* entstehen aus dem Aethylen durch Addition von Halogen; sowie aus dem Glycol, $C_2H_4(OH)_2$ (s. d.), durch Halogenwasserstoff oder Halogenphosphor.

Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$ (Oel der holländischen Chemiker, 1795): Siedepunkt 84°.

Aethylenbromid, $C_2H_4Br_2$ (*Balard*), wird dargestellt durch Einleiten von Aethylen in kaltes Brom, und hat einen angenehm chloroformartigen Geruch. Schmelzpunkt + 9°, Siedepunkt 131°, Specif. Gew. >2. Giebt bei langem Erhitzen mit viel Wasser auf 100° oder mit Kaliumcarbonat Glycol, $C_2H_4(OH)_2$.

Aethylenjodid, $C_2H_4J_2$, ist fest und leicht zersetzlich.

Diese Verbindungen geben mit alkoholischem Kali Acetylen, und gehen durch Austausch der Halogenatome gegen Hydroxyle in Glycol über. Nun wird sich für letzteres die Constitution $HO.CH_2{-}CH_2.OH$ aus seinen Beziehungen zu Glycolchlor

hydrin und Monochloressigsäure ergeben. Folglich sind auch im Aethylenchlorid etc. die beiden Halogenatome an die zwei verschiedenen Kohlenstoffatome gebunden.

Der specielle Beweis ist der folgende:

Man kann das Aethylenchlorid (durch Austausch von Chlor gegen Hydroxyl) überführen in das auch aus Glycol durch Salzsäure entstehende Glycolchlorhydrin, $C_2H_4(OH)Cl$, und dies oxydiren zu Monochloressigsäure:

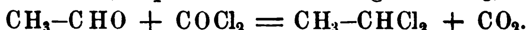


$$C_2H_3ClO_2, = CH_2Cl—CO.OH \text{ (s. d.)}.$$

Da nun in letzterer Hydroxyl und Chlor sich an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden, so muss dasselbe auch beim Glycolchlorhydrin, also bezüglich der Chloratome beim Aethylenchlorid der Fall sein.

Die *Aethylidenverbindungen*, auch *Aethidenverbindungen* genannt, entstehen aus dem Aldehyd (Paraldehyd) durch Austausch des Sauerstoffs gegen Halogen mittelst Halogenphosphor.

Aethylidenchlorid, *Aethidenchlorid*, $CH_3.CHCl_2$, wird aus Aldehyd nach S. 71, bequemer mittelst Phosgen, $COCl_2$, dargestellt:



$$CH_3–CHO + COCl_2 = CH_3–CHCl_2 + CO_2.$$

Es bildet sich auch aus Chloräthyl durch weitere Chlorirung und entsteht als Nebenproduct bei der Chloralbereitung. Sein Siedepunkt (57°) liegt niedriger, als der des Aethylenchlorides (84°). Es ist ein Anästheticum.

3. *Propylen- und Trimethylenverbindungen*, $C_3H_6X_2$. Die Verbindungen dieser Zusammensetzung, welche aus Propylen durch Halogenaddition entstehen, haben unsymmetrische Constitution, z. B. **Propylenchlorid,** $CH_3–CHCl–CH_2Cl$ (s. Tabelle).

Ihnen isomer sind die symmetrisch constituirten *Trimethylenderivate*, von denen das **Trimethylenbromid,** $CH_2Br–CH_2–CH_2Br$, synthetisch aus Allylbromid durch Addition von Bromwasserstoff entsteht (*Erlenmeyer*):



$$CH_2=CH–CH_2Br + HBr = CH_2Br–CH_2–CH_2Br.$$

4. *Polymethylenverbindungen*, wie

Tetramethylenbromid, $CH_2Br–CH_2–CH_2–CH_2Br$, S.-P. 189°, und

Pentamethylenbromid, $CH_2Br–(CH_2)_3–CH_2Br$, S.-P. 205°, sind gleichfalls bekannt (B. 22, R. 489).

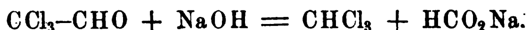
3. Trisubstitutionsproducte.

Chloroform, $CHCl_3$ (1831 *Liebig* u. *Soubeiran*, Formel festgestellt durch *Dumas* 1835).

Bildung. 1. Aus Methan und Methylchlorid nach S. 68.

2. Aus Alkohol durch Erwärmen mit Chlorkalk und Wasser.

3. Aus Chloral oder Chloralhydrat (s. d.) durch Erwärmen mit wässerigen Alkalien, neben ameisensaurem Alkali:



$$CCl_3{-}CHO + NaOH = CHCl_3 + HCO_2Na.$$

Letztere Bildungsweise ist die beste Darstellungsmethode für reines Chloroform. Das Entstehen des Chloroforms aus Alkohol mittelst Chlorkalk dürfte auf vorherige Bildung von Chloral (durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol) zurückzuführen sein.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem Geruch und süsslichem Geschmack. In Wasser kaum löslich, unter —70° starr, bei + 61,2° siedend. Specif. Gew. 1,527. Es löst Fette, Harze, Kautschuk, Jod (purpurfarben) etc. Es ist ein wichtiges Anästheticum (*Simpson*, Edinburg 1848).

Chromsäure führt es in Phosgen über. Kaliumamalgam bewirkt die Bildung von Acetylen. Kali zersetzt es zu ameisensaurem und salzsaurem Salz:



$$CHCl_3 + 4KOH = HCO_2K + 3KCl + 2H_2O.$$

Durch Ammoniak bei Rothgluth entstehen Cyanwasserstoff und Salzsäure:



$$CHCl_3 + NH_3 = CHN + 3HCl.$$

Empfindlicher *Nachweis* des Chloroforms durch die Carbylaminreaction (s. Isonitrile).

Bromoform, $CHBr_3$, ist zuweilen im käufl. Brom enthalten.

Jodoform, CHJ_3 (*Serullas* 1822; Formel durch *Dumas* festgestellt). *Darstellung* durch Erwärmen von Alkohol mit Jod und Alkali oder Alkalicarbonat:



$$C_2H_5OH + 8J + 6KOH = CHJ_3 + \underset{\text{ameisensaures Kali}}{HCO_2K} + 5KJ + 5H_2O,$$

oder durch Electrolyse einer alkoholischen Jodlösung. Es entsteht auch aus Aceton, Aldehyd, Milchsäure (überhaupt aus Verbindungen, welche die Gruppe $CH_3{-}CH(OH){-}C$ oder $CH_3{-}CO{-}C$ enthalten, *Lieben*), durch Alkali und Jod.

Eigenschaften. Gelbe hexagonale Tafeln; Schmelzpunkt 119°. Enthält nur 0,25 Proc. Wasserstoff; daher wurde der Wasserstoffgehalt früher übersehen. Geruch eigenartig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wichtiges Antisepticum.

Fluoroform, CHF_3, ist gasförmig. Bildung s. S. 72.

Methylchloroform, $CH_3—CCl_3$, das Trichlorid der Essigsäure, wirkt ebenfalls als Anästheticum.

Glycerylchlorid, $C_3H_5Cl_3$, Trichlorhydrin, erhält man aus Glycerin und Chlorphosphor (S. 71). Siedepunkt 158°.

Tribromhydrin, $C_3H_5Br_3$, ist gleichfalls bekannt; nicht hingegen die Jodverbindung $C_3H_5J_3$, welche in statu nascendi, beim Versuch, sie aus Glycerin durch Jod und Phosphor darzustellen, in Allyljodid, C_3H_5J, und Jod zerfällt (s. S. 71 u. 74).

4. Höhere Substitutionsproducte.

Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4. Siedepunkt 77°. Farblose Flüssigkeit. Darstellbar aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und Chlor.

Tetrabromkohlenstoff, CBr_4. Tafeln, unzersetzt siedend.

Tetrajodkohlenstoff, CJ_4, fest, dunkelrothe Octaëder, zersetzt sich beim Erhitzen.

Tetrafluorkohlenstoff, CF_4, ist synthetisch aus Lampenruss und Fluor darstellbar und bildet ein farbloses, bei mässigem Druck condensirbares Gas.

Perchloräthan, C_2Cl_6, rhombische Tafeln von campherartigem Geruch. Schmilzt und siedet bei 185°.

B. Halogenderivate der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Hierhin gehörige Verbindungen werden erhalten:

1) Aus Halogenderivaten der gesättigten Kohlenwasserstoffe durch partielle Entziehung von Halogenwasserstoff:



$$C_2H_4Br_2 - HBr = C_2H_3Br.$$

2) Durch unvollständige Sättigung wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe mit Halogen oder Halogenwasserstoff, z. B.:



$$C_2H_2 + HBr = C_2H_3Br.$$

3) Aus Halogenadditionsproducten ungesättigter Säuren durch Behandlung mit Kaliumcarbonat:



$$\underset{\text{Crotonsäurebichlorid}}{C_4H_6Cl_2O_2} = \underset{\alpha\text{-Chlorpropylen}}{C_3H_5Cl} + HCl + CO_2.$$

4) Die Allylverbindungen C_3H_5X entstehen aus Allylalkohol und Halogenwasserstoff resp. -phosphor.

Diese ungesättigten sind den entsprechenden gesättigten Substitutionsproducten sehr ähnlich, nur vermögen sie als Derivate ungesättigter Kohlenwasserstoffe noch Halogen oder Halogen-

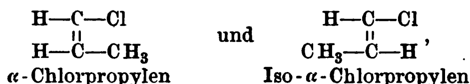
wasserstoff zu addiren, und existiren in geometrisch isomeren Modificationen. — Zu erwähnen sind:

Bromäthylen, *Vinylbromid*, C_2H_3Br, $= CH_2{=}CHBr$.

Allylchlorid, -bromid, -jodid, $CH_2{=}CH{-}CH_2X$.

Diese Verbindungen sind von Wichtigkeit wegen ihrer Beziehung zu den in der Natur sich findenden Allylverbindungen, nämlich Senföl und Knoblauchöl. Das Jodid wird aus Glycerin, Jod und Phosphor (s. o.) dargestellt, und daraus mittelst Quecksilberchlorid das Chlorid.

Ihnen isomer sind die **Propylenverbindungen,** z. B. **α-Chlorpropylen,** $CHCl{=}CH{-}CH_3$, welches aus Crotonsäurebichlorid nach Bildungsweise 3) entsteht. Hierbei bilden sich die beiden von der Theorie vorausgesehenen geometrischen Isomeren (*Wislicenus*, A. **248**, 281), nämlich:



welche sich durch ihre verschiedene Reactionsfähigkeit und auch etwas durch ihren Siedepunkt unterscheiden.

Ein Aehnliches gilt für homologe Verbindungen.

Perchloräthylen, C_2Cl_4, ist eine farblose Flüssigkeit; S.-P. 121°.

Monochloracetylen, C_2HCl, ist ein selbstentzündliches Gas.

Monobromacetylen, C_2HBr, ist ein an der Luft entzündliches Gas, und verbrennt mit purpurfarbener, stark russender Flamme.

Halogenverbindungen, welche mehrere verschiedene Halogene enthalten, sind gleichfalls bekannt.

III. Einwerthige Alkohole.

Als Alkohole bezeichnet man sauerstoffhaltige Verbindungen neutraler Reaction, welche mit Säuren ähnlich wie Basen unter Wasseraustritt zu Verbindungen zusammentreten können, welche letzteren den Salzen analog zusammengesetzt sind und „Ester" oder „zusammengesetzte Aether" genannt werden; z. B.:



$$C_2H_5.OH + NO_2.OH = C_2H_5.(O.NO_2) + H_2O.$$

Alkohole sind ferner durch Oxydation leicht in sauerstoffreichere resp. wasserstoffärmere Verbindungen (Aldehyde, Ketone, Säuren) überführbar, sie werden durch Halogene nicht substituirt, sondern oxydirt u. s. w.

Der Theorie nach leiten sich die Alkohole von den Kohlenwasserstoffen durch Eintritt von Hydroxyl an die Stelle von Wasserstoff ab (s. S. 18 u. 82).

Analog den ein- und mehrwerthigen Basen kennt man auch ein-, zwei-, drei- etc. -werthige Alkohole, je nach der Anzahl von Molecülen einbasischer Säuren, welche mit einem Molecül des Alkohols sich zu einem Ester vereinigen können.

Die mehrwerthigen Alkohole, z. B. Glycol, $C_2H_4(OH)_2$, Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, Mannit, $C_6H_8(OH)_6$, werden erst später abgehandelt.

Die einwerthigen Alkohole können wiederum gesättigte oder ungesättigte sein, entsprechend den ihnen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffen. Die ungesättigten sind den gesättigten ganz ähnlich, indess durch ihre Additionsfähigkeit von ihnen verschieden.

A. Einwerthige gesättigte Alkohole, $C_nH_{2n+1}.OH$.

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

Die niedrigsten Glieder dieser Reihe sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die mittleren sind mehr ölig, die höchsten, vom Dodecylalkohol, $C_{12}H_{25}OH$, an, bei gew. Temperatur fest und paraffinähnlich. Gasförmige Alkohole sind unbekannt. Bei analoger Constitution (s. u.) erhöht sich der Siedepunkt ziemlich regelmässig, bei den Anfangsgliedern um etwa 19°, später um eine geringere Zahl.

Die Anfangsglieder der Reihe sind mit Wasser mischbar, die Löslichkeit in Wasser nimmt aber schnell ab: so ist Butylalkohol erst in 12 Thln., Amylalkohol, $C_5H_{12}O$, in 40 Thln. Wasser (also nur noch wenig) löslich. Die höheren Glieder sind in Wasser nicht mehr löslich. Erstere werden aus der wässerigen Lösung durch Salze, z. B. Kaliumcarbonat oder Chlorcalcium, ausgeschieden („ausgesalzen").

Das specifische Gewicht ist stets < 1. Die höchsten Glieder (über C_{16}) sind nur noch im Vacuum unzersetzt destillirbar; bei gewöhnlichem Druck zerfallen sie in Olefine und Wasser. Die niedrigen Glieder besitzen einen weingeistigen, die etwas höheren (C_5) einen fuseligen Geruch und brennenden Geschmack; die höchsten Glieder sind paraffinähnlich, geschmack- und geruchlos.

Einwerthige gesättigte Alkohole, $C_n H_{2n+1} OH$.

		mögl.	bek.	Sm.-P.	S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
Methylalkohol	CH_3OH	1	1		66⁰	Hexylalkohole . .	$C_6H_{13}OH$		157⁰
Aethylalkohol	C_2H_5OH	1	1	—130⁰	78⁰	Heptylalkohole .	$C_7H_{15}OH$		175⁰
Propylalkohole:	C_3H_7OH	2	2						
1) normaler P.	C—C—C* [1]				97⁰	Octylalkohole . .	$C_8H_{17}OH$		191⁰
2) Isopropylalkohol . .	$\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}>C*$				83⁰	Nonylalkohole . .	$C_9H_{19}OH$	— 5⁰	213⁰
Butylalkohole:	C_4H_9OH	4	4			Decylalkohole . .	$C_{10}H_{21}OH$	7⁰	{119⁰ [2])
1) normaler primärer B.	C—C—C—C*				117⁰				
2) Isobutylalkohol . . .	$\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}>C—C*$				108⁰	Dodecylalkohole .	$C_{12}H_{25}OH$	24⁰	{143⁰
3) Methyläthylcarbinol .	$\begin{smallmatrix}C—C\\C\end{smallmatrix}>C*$				99⁰	Tetradecylalkohole	$C_{14}H_{29}OH$	38⁰	{167⁰
4) Trimethylcarbinol .	$\begin{smallmatrix}C\\C\\C\end{smallmatrix}>C*$			+ 25⁰	83⁰	Hexadecylalkohole (Cetylalkohole)	$C_{16}H_{33}OH$	49⁰	{189⁰
Amylalkohole:	$C_5H_{11}OH$	8	8						
1) normaler A.	C—C—C—C—C*				137⁰	Octadecylalkohole	$C_{18}H_{37}OH$	59⁰	{210⁰
2) Gährungs-A.	$\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}>C—C—C*$				130⁰	Cerylalkohol . . .	$C_{27}H_{55}OH$	79⁰	
3) Methylpropylcarbinol	$\begin{smallmatrix}C—C—C\\C\end{smallmatrix}>C*$				118⁰	Myricylalkohol . .	$C_{30}H_{61}OH$ (?)	85⁰	
etc.									

[1]) Das * giebt die Stellung des Hydroxyls an.

[2]) { = unter 15 mm Druck; die Siedepunkte von C_6 an beziehen sich auf die normalen primären Alkohole (s. u.).

Constitution und Isomerien; Eintheilung der Alkohole. Von C_3H_8O an sind die Alkohole vielfach in verschiedenen *isomeren* Modificationen bekannt; so giebt es zwei Propylalkohole, vier Butylalkohole, acht Amylalkohole etc.

Nur ein Theil dieser Alkohole ist durch Oxydation in *Säuren*, $C_nH_{2n}O_2$, *mit gleich vielen Kohlenstoffatomen* überführbar, wobei als Zwischenproducte *Aldehyde*, $C_nH_{2n}O$, entstehen. Man nennt solche Alkohole **primäre**: z. B. primärer Propylalkohol, primärer Butyl- und Isobutylalkohol etc.

Eine andere Classe von Alkoholen ist *nicht* zu Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen oxydirbar, vielmehr entstehen bei der Oxydation zunächst, durch Austritt von zwei Atomen Wasserstoff, *Ketone*, $C_nH_{2n}O$, z. B. aus Isopropylalkohol Aceton, C_3H_6O. Solche Alkohole heissen **secundäre**: z. B. secundärer Butylalkohol. Durch weitere Oxydation geben die Ketone zwar Säuren, aber *nicht von gleichem*, sondern stets von *geringerem* Kohlenstoffatomgehalt, also unter Zerfall der Kohlenstoffkette.

Die dritte Classe von Alkoholen endlich, die **tertiären**, z. B. tertiärer Butylalkohol, vermögen durch Oxydation weder Aldehyde, noch Ketone, noch Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen zu bilden. Auch die tertiären Alkohole sind indessen zu Ketonen oder Säuren, aber *nur* zu solchen von *geringerem Kohlenstoffatomgehalt*, oxydirbar.

Constitution der Alkohole. In den einwerthigen Alkoholen spielt ein Wasserstoffatom eine andere Rolle, als die anderen. So ist es ersetzbar gegen Metalle (K, Na), und gegen Säureradicale; es tritt bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff zugleich mit dem Sauerstoffatom (als Wasser) aus, während die anderen Wasserstoffatome unangegriffen bleiben etc. Man nennt dieses Wasserstoffatom, welches auch schon in der Typentheorie (s. S. 14) von den anderen unterschieden wurde, das typische oder extraradicale Wasserstoffatom. Es ist *nicht direct*, sondern durch *Vermittelung* des *Sauerstoffs* an Kohlenstoff gebunden, was auch daraus hervorgeht, dass die Alkohole aus den Monohalogensubstitutionsproducten der gesättigten Kohlenwasserstoffe darstellbar sind (s. S. 84). Dies ist für den Aethylalkohol bereits S. 18 genauer dargelegt worden.

Die Alkohole enthalten folglich ein Hydroxyl, OH, und somit ist ihre allgemeine Constitutionsformel $(C_nH_{2n+1}).OH$.

Der Theorie nach kann nun dieses Hydroxyl in einem Kohlenwasserstoffe entweder an die Stelle eines Wasserstoffatoms einer Methylgruppe treten: alsdann entsteht ein Alkohol, der die Gruppe $—CH_2.OH$ (Kohlenstoff einmal an anderen Kohlenstoff gebunden) enthält, z. B. $CH_3—CH_2OH$. Oder es kann ein Wasserstoffatom einer Methylengruppe $=CH_2$ ersetzt werden gegen Hydroxyl, so dass die entstehenden Verbindungen die Atomgruppe $=CH.OH$ (Kohlenstoff zweimal an andere Kohlenstoffatome gebunden) besitzen. Endlich ist es möglich, dass in den Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kohlenstoffkette der Wasserstoff einer Methingruppe $\equiv CH$ (S. 28) ersetzt wird gegen Hydroxyl; die so entstehenden Verbindungen enthalten alsdann die Gruppe $\equiv C.OH$, in welcher der Kohlenstoff mit seinen übrigen drei Affinitäten an andere Kohlenstoffatome gebunden ist.

Nun sieht man leicht, dass eine Gruppe $—C{<}^{H_2}_{O.H}$ durch weitere Einführung von Sauerstoff schliesslich in die Gruppe $—C{<}^{O}_{O.H}$ übergehen kann. Diese letztere Gruppe, *Carboxyl* genannt, ist nun in den durch Oxydation der primären Alkohole entstehenden Säuren $C_nH_{2n}O_2$, gleich $C_{n-1}H_{2n-1}.CO_2H$, wie später nachzuweisen, enthalten.

Folglich sind es die **primären** Alkohole, in denen die Atomgruppe $\mathbf{—CH_2.OH}$ enthalten ist.

Die Gruppe $=CH.OH$ kann durch weitere Einführung von Sauerstoff in die Gruppe $=C=O$ $\left(\text{gleich } =C{<}^{OH}_{OH} \text{ minus } H_2O\right)$ übergehen, welche Atomgruppirung den Ketonen (s. d.) eigenthümlich ist. Eine weitere Einführung von Sauerstoff resp. Hydroxyl, wodurch Säuren (Gruppe $—CO.OH$) entstehen würden, ist in diesem Falle, da Kohlenstoff vierwerthig, *nicht* ohne Sprengung von Kohlenstoffbindungen, d. i. Kohlenstoffabspaltung, möglich. Da es nun die secundären Alkohole sind, welche durch Oxydation Ketone, aber keine Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen liefern, so kommt die Gruppe $\mathbf{=CH.OH}$ den **secundären** Alkoholen zu.

Die Atomgruppirung $\equiv C.OH$ endlich enthält schon das Maximum von Sauerstoff, welches von einem Kohlenstoffatom, das mit drei anderen Kohlenstoffatomen zusammenhängt, gebunden

werden kann. Eine diese Atomgruppe enthaltende Verbindung kann also durch Oxydation nicht in Aldehyde, Säuren oder Ketone mit gleich vielen Kohlenstoffatomen im Molecül übergehen. Wenn dennoch durch Oxydation zu der Gruppe $\equiv C.OH$ weiterer Sauerstoff hinzugeführt wird, so kann dieses wieder nur dadurch geschehen, dass die Bindung eines anderen Kohlenstoffatoms gelöst, dass also die Kohlenstoffkette gesprengt wird, wodurch dann zwar Säuren (resp. Ketone) entstehen können, aber nicht mehr solche mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molecül. Da dies das Verhalten der **tertiären** Alkohole ist, so kommt ihnen die Gruppe $\equiv$**C.OH** zu.

So findet die Existenz der drei Classen von Alkoholen durch die Theorie ihre befriedigendste Erklärung.

Die secundären und tertiären Alkohole sind von *Kolbe* (1864) schon theoretisch vorausgesehen worden. (Ann. **132**, 102.)

Unter den isomeren Alkoholen besitzen die primären den höchsten, die tertiären den niedrigsten Siedepunkt. Bei ihren Estern wiederholt sich diese Regelmässigkeit. Die tertiären haben unter ihren Isomeren den höchsten Schmelzpunkt und sind daher früher fest.

Vorkommen. Verschiedene Alkohole sind in der Natur beobachtet worden, und zwar gebunden an organische Säuren als Ester, in ätherischen Oelen und Wachsarten; so der Methylalkohol, Aethylalkohol (diese auch frei), Butylalkohol, Hexylalkohol, Octylalkohol, ferner die Alkohole mit 16, 27 und 30 Kohlenstoffatomen.

Bildungsweisen. I. Allgemeine. 1. Aus den *Estern* durch Kochen mit Alkalien oder Säuren, oder durch Ueberhitzen mit Wasser (siehe „Ester"), z. B.:

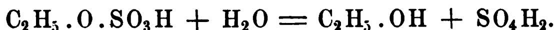


$$CH_3.O.(C_7H_5O_2) + KOH = CH_3OH + C_7H_5O_2.OK.$$

Salicylsäuremethylester — Methylalkohol — Salicylsaures Kali

Man bezeichnet diese Reaction als „*Verseifung*" oder „Hydrolyse".

Einige Ester, so z. B. Aethylschwefelsäure, zerfallen schon beim Erwärmen mit Wasser:



$$C_2H_5.O.SO_3H + H_2O = C_2H_5.OH + SO_4H_2.$$

2. Aus den *Halogenverbindungen*, $C_nH_{2n+1}X$:

a) Durch Erwärmen derselben (besonders der Jodide) mit überschüssigem Wasser auf 100°:



$$C_2H_5J + H.OH = C_2H_5.OH + HJ.$$

Tertiäre Jodide setzen sich schon in der Kälte um.

Bei Anwendung von wenig Wasser tritt ein Gleichgewichtszustand ein (S. 70).

b) Häufig durch Digeriren mit feuchtem Silberoxyd, welches hier wie das unbekannte Hydrat AgOH reagirt, oder durch Kochen mit Bleioxyd und Wasser, z. B.:



$$C_2H_5J + Ag.OH = C_2H_5.OH + AgJ.$$

Die Halogenverbindungen $C_nH_{2n+1}X$ können auch als *Halogenwasserstoffester der Alkohole* bezeichnet werden (s. Ester). Bildungsweise 2. fällt daher eigentlich mit 1. zusammen.

c) Durch Erhitzen mit Silberacetat oder Kaliumacetat wird zunächst ein Essigsäure-Ester des betr. Alkohols dargestellt (doppelter Austausch), und dieser dann verseift, z. B.:



$$C_2H_5J + AgO.(C_2H_3O) = C_2H_5.O.C_2H_3O + AgJ.$$



$$C_2H_5.O.(C_2H_3O) + HOK = C_2H_5.OH + (C_2H_3O).OK.$$

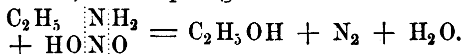
3. Aus den *Paraffinen* und *Olefinen*, indem man dieselben zunächst in Halogenverbindungen $C_nH_{2n+1}X$ überführt (s. 2.).

Da die aus den Olefinen erhaltenen Halogenverbindungen ihr Halogen an demjenigen Kohlenstoffatome enthalten, welches die geringste Zahl von Wasserstoffatomen gebunden hält (s. S. 70), so sind die daraus darstellbaren Alkohole von C_3 an secundäre oder tertiäre.

4. Aus *Kohlenhydraten* (Traubenzucker) durch Gährung entstehen die Alkohole mit 2, 3, 4 und 5 (unter Umständen auch mit 6) Kohlenstoffatomen (Hefegährung).

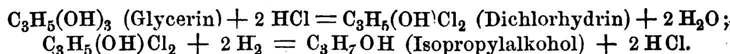
4a. Aus Glycerin entstehen durch Schizomyceten-Gährung Alkohole mit 2, 3 und 4 Kohlenstoffatomen (*Fitz*).

5. Aus primären *Aminen* entstehen durch Behandeln mit salpetriger Säure [1]) die Salpetrigsäure-Ester der Alkohole:



$$\begin{matrix} C_2H_5 & NH_2 \\ + HO & NO \end{matrix} = C_2H_5OH + N_2 + H_2O.$$

6. Aus *mehrwerthigen Alkoholen* durch partielle Einwirkung von Halogenwasserstoff und Rückwärtssubstitution der entstehenden Verbindungen, z. B.:



$$C_3H_5(OH)_3 \text{ (Glycerin)} + 2\,HCl = C_3H_5(OH)Cl_2 \text{ (Dichlorhydrin)} + 2\,H_2O;$$
$$C_3H_5(OH)Cl_2 + 2\,H_2 = C_3H_7OH \text{ (Isopropylalkohol)} + 2\,HCl.$$

II. Specielle Bildungsweisen. 1. Primäre Alkohole entstehen aus den *Aldehyden* $C_nH_{2n}O$ durch Reduction mit Natrium-

[1]) Der Bequemlichkeit wegen wird statt $N_2O_3 + H_2O$ die Formel des hypothetischen Salpetrigsäurehydrats, $NO_2H = NO.OH$, verwendet.

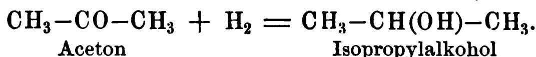
amalgam und sehr verdünnter Schwefelsäure (*Würtz*); oder durch Eisessig und Zinkstaub (wobei die Essigsäureester der Alkohole entstehen); so z. B.: $C_2H_4O + 2H = C_2H_6O$.

1 a. Desgleichen bilden sich primäre Alkohole aus Säuren durch Behandlung ihrer Anhydride (s. d.), oder eines Gemisches des Anhydrids mit einem Säurechlorid (s. d.), mit nascirendem Wasserstoff; hierbei entsteht der Säureester des Alkohols.

In gewissen Fällen (siehe Gluconsäure) können Säuren auch direct durch Natriumamalgam zu Alkoholen reducirt werden (*E. Fischer*).

Da die Säuren (s. d.) ihrerseits synthetisch aus um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkoholen dargestellt werden können, so sind hierdurch aus diesen auch kohlenstoffreichere Alkohole synthetisch erhaltbar (*Lieben* und *Rossi*).

2. Secundäre Alkohole entstehen aus den *Ketonen* $C_nH_{2n}O$ durch Wasserstoff in statu nascendi (Natriumamalgam):



$$\underset{\text{Aceton}}{CH_3-CO-CH_3} + H_2 = \underset{\text{Isopropylalkohol}}{CH_3-CH(OH)-CH_3}.$$

Als Nebenproducte entstehen Pinakone (s. Ketone).

3. Secundäre Alkohole entstehen ferner durch Einwirkung von *Aldehyden* auf *Zinkmethyl* oder *Zinkäthyl*.

3 a. Auch aus Ameisensäureäthylester bilden sich durch Behandeln mit Zinkalkyl secundäre Alkohole.

4. Tertiäre Alkohole bilden sich bei längerer Einwirkung von *Zinkmethyl* oder -äthyl (2 Molecüle) auf *Säurechloride* und Zersetzen des entstehenden Productes mit Wasser (*Butlerow*).

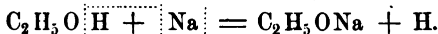
Bei kürzerer Einwirkung entstehen nicht Alkohole, sondern Ketone.

5. Durch Anlagerung von Wasser an Olefine entstehen zuweilen secundäre oder tertiäre Alkohole direct, z. B. $(CH_3)_3C.OH$ aus Isobutylen.

Die **Nomenclatur** der Alkohole, zumal der secundären und tertiären, gründet sich auf ihren Vergleich mit Methylalkohol, den man auch Carbinol nennt. Man betrachtet sie als Carbinol, $CH_3.OH$, in welchem die drei Wasserstoffatome des Methyls ganz oder theilweise gegen Alkoholradicale ersetzt sind, z. B.: tertiärer Butylalkohol, $(CH_3)_3C.OH$ = Trimethylcarbinol; oder secundärer Butylalkohol, $CH_3-CH_2-CH(OH)CH_3 = CH(OH)(CH_3)(C_2H_5)$ = Methyläthylcarbinol.

Verhalten der Alkohole. 1. Der typische Wasserstoff (S. 82) ist durch *Metalle vertretbar*, z. B. direct durch Kalium-

oder Natriummetall, welche unter Wasserstoffentwickelung Substanzen bilden, die man *Methylate* etc. (Alkoholate) nennt:



$$C_2H_5O\,H + Na = C_2H_5ONa + H.$$

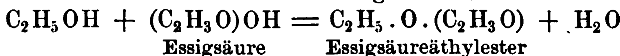
Natriumäthylat

Dieselben zersetzen sich mit Wasser wieder in den Alkohol und Alkali (s. S. 92).

Primäre und secundäre Alkohole verbinden sich bei 130° mit Baryt oder Kalk zu Alkoholaten (tertiäre nicht). Mit Chlorcalcium entstehen krystallisirte Verbindungen, so dass es nicht zum Trocknen der Alkohole dienen kann; erstere werden durch Wasser wieder zersetzt.

2. Sie vermögen in die Zusammensetzung mancher Verbindungen als „Krystallalkohol" einzutreten (s. S. 88 und 90).

3. Sie liefern bei der Einwirkung von Säuren *Ester*:



$$C_2H_5OH + (C_2H_3O)OH = C_2H_5.O.(C_2H_3O) + H_2O$$

Essigsäure — Essigsäureäthylester

(s. S. 79 und 84).

Unter diesen Estern sind besonders diejenigen der Benzoësäure (s. d.) geeignet zur Abscheidung und Erkennung von Alkoholen.

4. Durch wasserentziehende Mittel liefern sie *Olefine*.

5. Mit Halogenwasserstoff oder Halogenphosphor entstehen Monosubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe (s. S. 70).

6. Verhalten der primären, secundären und tertiären Alkohole bei der Oxydation: siehe S. 83 ff.

Bei der Oxydation des Methylalkohols entsteht statt Ameisensäure wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit meist Kohlensäure.

6 a. Höhere primäre Alkohole gehen durch Erhitzen mit Natronkalk in die zugehörigen Säuren über.

7. Halogene substituiren nicht (s. o.), sondern oxydiren.

Als substituirte einwerthige Alkohole erscheinen gewisse Halogenwasserstoffester mehrwerthiger Alkohole, z. B. $CH_2Cl-CH_2.OH$, Aethylenchlorhydrin, = Monochlor-Aethylalkohol; $Cl-CH_2.OH$, Chlormethylalkohol (siehe bei Formaldehyd).

8. Die primären, secundären und tertiären Alkohole lassen sich ferner durch das Verhalten der aus ihren Jodiden mit Silbernitrit gebildeten Nitroverbindungen (s. d.) unterscheiden (*V. Meyer*).

Sie unterscheiden sich auch durch die Verschiedenheit der Anfangsgeschwindigkeit und des Grenzwerthes der Esterification, z. B. mit Essigsäure.

Methylalkohol.

Methylalkohol, *Holzgeist*, $CH_3.OH$. Wurde *entdeckt* im Holztheer 1661 von *Boyle*, als verschieden erkannt vom Alkohol 1812

von *Philips Taylor*. Seine Zusammensetzung wurde erkannt 1834 von *Dumas* und *Péligot*. Name von μέθυ, Wein, und ὕλη, Holz.

Vorkommen: Als Salicylsäureester in *Gaultheria procumbens* (Wintergrünöl, Canada); als Buttersäureester in unreifen Samen von *Heracleum giganteum*.

Bildung: 1. aus Methan (*Berthelot*) durch Chlorirung und Verseifung des entstandenen Chlormethyls.

2. Aus Methyljodid und Wasser (s. oben).

3. Durch trockene Destillation des Holzes.

Bei derselben bilden sich ausser Holzkohle:

a) Gase: $CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, C_3H_6, C_4H_8, CO, CO_2, H_2$ etc.

b) Eine wässerige Flüssigkeit, „Holzessig", enthaltend: CH_4O, Essigsäure, Aceton, Essigsäuremethylester, Allylalkohol etc.

c) Holztheer, enthaltend Paraffine, Naphtalin, Phenol, Guajacole etc.

4. Auch aus Vinasse (Schlempe) durch trockene Destillation.

Darstellung: aus dem Holzessig (s. o.) durch wiederholte partielle Destillation desselben nach vorherigem Neutralisiren. *Reinigung* vermittelst der bei 100^0 beständigen Chlorcalciumverbindung (s. u.), oder besser durch Ueberführung in den Oxalsäure- oder Benzoësäureester, die leicht zu reinigen und wieder zu verseifen sind.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 66^0. Specifisches Gewicht etwa 0,8. Das Handelsproduct enthält gewöhnlich Aceton. Brennt mit nicht leuchtender Flamme. Löst Fette, Oele etc. Wirkt berauschend wie Aethylalkohol. Tritt wie dieser als „Krystallalkohol" in die Zusammensetzung von Verbindungen ein, wie: $BaO + 2CH_4O$; $MgCl_2 + 6CH_4O$; $CaCl_2 + 4CH_4O$ (sechsseitige Tafeln). Ist leicht oxydirbar zu Formaldehyd und Ameisensäure; zu letzterer auch durch Erhitzen mit Natronkalk. Metallisches Kalium bildet krystallisirtes $CH_3OK + CH_3OH$. Er löst, wenn wasserfrei, geglühtes Kupfersulfat mit blaugrüner Farbe. Ueber erhitzten Zinkstaub destillirt, liefert er fast glatt Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Verwendung. Zu Theerfarben (auch in Form seiner Derivate CH_3J, CH_3Cl); zu Politur, zu Firnissen, zur *Wiggersheimer*'schen Flüssigkeit (Conservationsmittel); zum „Denaturiren" des Alkohols etc.

Kaliummethylat, $CH_3 . OK$ (s. o.), ist ein weisses, krystallinisches Pulver.

Aethylalkohol.

Aethylalkohol, *Weingeist*, $C_2H_5 . OH$. Schon im Alterthum waren weingeisthaltige Lösungen bekannt, und auch früh die Verstärkung derselben durch Entwässerung mittelst Kaliumcarbonat oder Destillation. Erwähnt als „Alkohol" findet er sich im 16. Jahrhundert. *Lavoisier* erkannte die qualitative, *Saussure* 1808 die quantitative Zusammensetzung des Alkohols.

Vorkommen. Der Alkohol ist nur ganz vereinzelt, als Buttersäureester, im Pflanzenreich, verschiedentlich aber im Thierreich aufgefunden worden, z. B. im diabetischen Harn. Kleine Mengen finden sich auch im Steinkohlentheer, Thieröl, Holzgeist, Brod etc.

Bildung. 1. Aus Aethan durch Ueberführen in Chloräthyl und Verseifung des letzteren.

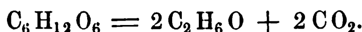
2. Aus Aethylen durch Vereinigung mit concentrirter Schwefelsäure und Verseifung der zunächst gebildeten Aethylschwefelsäure (s. S. 57 und 84; *Faraday*, von *Berthelot* 1855 bestätigt).

3. Aus Aldehyd durch Reduction (*Würtz*, A. **123**).

4. *Darstellung* durch **geistige Gährung des Zuckers.** So entsteht Alkohol direct aus Trauben- und Fruchtzucker, $C_6H_{12}O_6$, nach vorheriger Hydratisirung aus Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, oder Stärke, $(C_6H_{10}O_5)_x$, s. u.; direct aus Malzzucker.

Gährungen sind gewisse langsame, in der Regel unter Gasentwickelung und Erwärmung vor sich gehende Zersetzungsprocesse organischer Substanzen, welche durch Mikroorganismen oder durch ungeformte Fermente (s. Diastase) hervorgerufen werden. Die *geistige*, d. h die zu Weingeist führende Gährung des Zuckers wird bewirkt durch den Hefepilz, *Saccharomyces cerevisiae*, welcher mikroskopische, länglich runde, sich durch Sprossung vermehrende Zellen bildet und in verschiedenen Spielarten existirt. Derselbe bedarf als Pflanze zum Wachsthum unorganischer Nährsalze, als nicht assimilirender Pilz hingegen keiner Kohlensäure.

Bei der geistigen Gährung zerfallen 94 bis 95 Proc. des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure:



$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2.$$

Ständige Nebenproducte sind Glycerin, $C_3H_8O_3$, 2,5 bis 3,6 Proc., und Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$, 0,4 bis 0,7 Proc. Zu diesen kommen meist höhere Homologe des Alkohols; man fasst dieselben unter dem Namen Fuselöl zusammen.

Der Hauptbestandtheil des Fuselöls ist der Gährungsamylalkohol, $C_5H_{11} . OH$ (Isobutylcarbinol); ferner sind darin nachgewiesen worden: die beiden Propylalkohole (hauptsächlich Iso-), Normal-, Iso- und Tertiär-Butylalkohol, normaler und activer Amylalkohol (Methyläthyl-

carbinol), sowie gelegentlich höhere Homologe und Ester. Ihre Trennung ist durch die Bromwasserstoffester bewirkt worden.

Bedingungen der Gährung. Die Gährung ist an die Temperaturgrenzen von 3^0 bis 35^0 gebunden und verläuft am besten bei 25^0 bis 30^0. Sie ist ferner gebunden an etwas Luftzutritt und nicht zu starke Concentration der Zuckerlösung. Die Hefe verliert ihre Wirksamkeit durch alle ihre Zellen zerstörenden Reagentien, also durch Austrocknen, Erhitzen auf 60^0, durch Behandeln mit Alkohol, Säuren, Alkalien; ferner ist sie unwirksam bei Gegenwart kleiner Mengen von Salicylsäure, Phenol, Sublimat u. a. S.

Als Materialien zur Darstellung von Alkohol resp. von alkoholhaltigen Flüssigkeiten dienen:

a) Traubenzucker, Fruchtzucker, also Trauben, reife Früchte, zu Wein, Champagner etc.; b) Rohrzucker oder Rübenzucker, zu Branntwein, desgleichen die Melasse (s. Zucker); ferner Milchzucker (aus der Stutenmilch, zu Kefir); c) die Stärke des Getreides (zu Bier, Kornbranntwein) und der Kartoffeln (zu Kartoffelbranntwein). Die Stärke wird zunächst unter dem Einflusse des Ferments Diastase (s. d.) in Malzzucker und Dextrin, oder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker (Kartoffelzucker) und Dextrin übergeführt. Die gebildeten Zuckerarten werden dann vergohren.

Ein mittlerer Wein enthält $8^1/_2$ bis 10 Proc., Portwein 15 Proc., Sherry bis 21 Proc. Alkohol. In Champagner sind etwa 8 bis 9 Proc., im Bier durchschnittlich $3^1/_2$ bis 4 Proc. Alkohol enthalten.

Die diversen Branntweinsorten, durch „Brennen“, d. h. Destilliren gegohrener Flüssigkeiten gewonnen, enthalten etwa 30 bis 40 Proc. Alkohol (Cognac selbst über 50 Proc.).

Reinigung. Durch einfache Destillation ist es schwer, den Alkohol vom Wasser völlig zu trennen, da die Siedepunkte nur 22^0 aus einander liegen. Selbst bei öfterer Rectification bleiben die Destillate noch wasserhaltig (Spiritus). Desgleichen sind die höheren Homologen (Fuselöl) so schwer zu entfernen.

In der Technik gelangt man zu einer vortrefflichen Trennung durch „Dephlegmatoren“ und „Rectificatoren“ (Colonnenapparate). Dies sind Apparate, welche auf dem Princip der partiellen Verflüchtigung und partiellen Abkühlung der Dämpfe basiren (*Adam* und *Berard*; vervollkommnet von *Savalle*, *Pistorius*, *Coffey* u. A.). So erhält man einen 98- bis 99-procentigen Alkohol.

Einem wasserhaltigen Alkohol entzieht man den grösseren Theil des Wassers durch geglühtes Kaliumcarbonat oder wasserfreies Kupfersulfat; dann durch Destilliren über Kalk; die letzten Mengen durch Einwirkung von Baryumoxyd, oder durch mehrfaches Behandeln mit (einer zur Wegnahme allen Wassers anfänglich ungenügenden Menge von) metallischem Natrium, und wiederholtes Destilliren. Ein wasserhaltiger Alkohol giebt, mit Benzol oder Schwefelkohlenstoff oder flüssigem Paraffinöl gemischt, eine Trübung; mit einer Auflösung von Baryumoxyd in absolutem Alkohol einen weissen Niederschlag von Baryumhydroxyd. Der wasserfreie Alkohol heisst *absoluter Alkohol.*

Aus einer auf 30 Proc. mit Wasser verdünnten Lösung fuselhaltigen Sprits lässt sich das Fuselöl durch Extraction mit Chloroform entfernen.

Beim Mischen von Alkohol mit Wasser tritt Contraction ein: 53,9 Thle. Alkohol + 49,8 Thle. Wasser geben statt 103,7 Thle. 100 Thle. Weingeist. Man kann den Alkoholgehalt eines Weingeistes entweder aus seinem specifischen Gewicht mittelst besonderer Tabellen, oder durch besonders construirte Aräometer, „Alkoholometer", oder durch Ermittelung der Dampfspannung (mittelst *Geissler's* „Vaporimeter") bestimmen.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem charakteristischem, nicht fuseligem Geruche. Siedepunkt + 78,3°, oder 13° bei 21 mm Druck. Erstarrt bei — 130,5°. Spec. Gew. bei 15° 0,79. Brennt mit kaum leuchtender Flamme. Ist äusserst hygroskopisch und mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar, desgleichen mit Aether. Bildet mit Wasser mehrere Kryohydrate. Ist ein vortreffliches Lösungsmittel für viele organische Verbindungen, wie Harze, Oele, und wird daher im Laboratorium viel verwendet; löst auch etwas Schwefel, Phosphor etc. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure je nach den Bedingungen Aethylschwefelsäure, Aether oder Aethylen. Verhalten gegen Salzsäure etc. s. S. 70. Diffundirt durch poröse Membranen schneller als Wasser. Coagulirt Albuminate und dient daher zur Conservirung anatomischer Präparate.

Alkohol ist sehr leicht oxydirbar, zunächst zu Aldehyd, dann zu Essigsäure, schon durch den Sauerstoff der Luft bei Vermittelung fein vertheilten Platins oder in verdünnten, stickstoffhaltige Substanzen enthaltenden Lösungen. So werden Bier und

Wein sauer, Weingeist selbst aber nicht. Kaliumbichromat oder Braunstein und Schwefelsäure oxydiren zunächst zu Aldehyd. Rothe, rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein, unter Bildung von rothen Dämpfen, Aldehyd, Aethylnitrit, Ameisensäure, Oxalsäure, Blausäure; in verdünnter Lösung entsteht Glycolsäure; doch kann farblose, concentrirte Salpetersäure ohne Oxydation Aethylnitrat bilden. Auch durch Einfluss von Alkali tritt langsame Oxydation an der Luft ein; so bräunen sich alkoholische Kali- oder Natronlösungen bald unter Bildung von Aldehydharz, welches aus zunächst gebildetem Aldehyd durch Alkali entsteht. Alkoholisches Kali wirkt daher öfters als Reductionsmittel, z. B. auf aromatische Nitroverbindungen (s. d.). — Chlor oder Brom oxydiren zu Aldehyd, den sie weiter substituiren (s. Chloral). Gechlorte Alkohole sind daher nur indirect darstellbar (vergl. S. 87, 7). Beim Durchleiten von Alkoholdämpfen durch glühende Röhren entstehen H, CH_4, C_2H_4, C_2H_2, C_6H_6, $C_{10}H_8$, CO, C_2H_4O, $C_2H_4O_2$ etc.

In geringer Menge genossen, wirkt Alkohol anregend und die Verdauung befördernd, in grösserer Menge berauschend; absoluter Alkohol ist giftig und bewirkt, in die Venen gespritzt, raschen Tod.

Nachweis von Alkohol. 1. Durch die Jodoformreaction (s. Jodoform), welche noch 1 Thl. in 2000 Thln. Wasser zu erkennen gestattet.

2. Durch Benzoylchlorid, $C_6H_5 . COCl$, welches mit Alkohol den charakteristisch riechenden Benzoësäureäthylester erzeugt.

Von Verbindungen mit Krystallalkohol seien erwähnt: $KOH + 2C_2H_6O$; $LiCl + 4C_2H_6O$; $CaCl_2 + 4C_2H_6O$; $MgCl_2 + 6C_2H_6O$ etc.

Von Alkoholaten ist besonders wichtig das

Natriumäthylat, $C_2H_5 . ONa$, welches durch Einwirkung von Natrium auf absoluten Alkohol entsteht. Die zunächst erhaltenen Krystalle von $C_2H_5 . ONa + 2C_2H_6O$ verlieren bei 200° den Krystallalkohol und werden zu einem weissen Pulver von $C_2H_5 . ONa$. Das Natriumäthylat ist *zu Synthesen sehr wichtig.* Es kann oft in alkoholischer Lösung verwendet werden.

Propylalkohole, C_3H_7OH.

1. **Normaler Propylalkohol,** $CH_3-CH_2-CH_2-OH$, *Aethylcarbinol* (*Chancel* 1853), wird aus Fuselöl vermittelst seines

Bromwasserstoffesters (*Fittig*), oder auch direct durch Fractioniren dargestellt. Aus Propionaldehyd und Propionsäureanhydrid hat man ihn durch Reduction mit Natriumamalgam gewonnen (*Rossi*). Ist eine angenehm geistig riechende Flüssigkeit, die 19° höher als Aethylalkohol siedet und mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar ist. Wird durch Chlorcalcium etc. ausgesalzen. Oxydation giebt Propionsäure. Die *Constitution* folgt aus derjenigen der Propionsäure (s. d.), und deren Darstellbarkeit aus Aethylalkohol.

2. **Secundärer Propylalkohol**, *Isopropylalkohol*, *Dimethylcarbinol*, $(CH_3)_2{=}CH.OH$ (*Berthelot* 1855). Wurde zuerst für primär gehalten. Man erhält ihn aus Isopropyljodid und somit Glycerin nach Bildungsweise I, 2a und I, 2b, sowie aus Aceton durch Natriumamalgam nach II, 2 (*Friedel* 1862). Er entsteht eigenthümlicher Weise auch aus normalem Propylamin nach I, 5 statt des normalen Alkohols, wegen intermediärer Bildung von Propylen. Farblose Flüssigkeit. Siedet etwa 15° niedriger als sein Isomeres, und ist wie dieses aus der wässerigen Lösung „aussalzbar". Giebt bei der Oxydation Aceton. Die *Constitution* des Isopropylalkohols folgt aus seiner Bildung aus Aceton, dessen Constitution $CH_3{-}CO{-}CH_3$ ist.

Butylalkohole, $C_4H_9.OH$.

Die vier nach der Theorie möglichen Isomeren existiren.

1. **Normalbutylalkohol**, $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH$. Im Fuselöl enthalten; entsteht zumal bei Weinhefegährung (durch elliptische Hefe). Aus Glycerin durch Schizomycetengährung (*Fitz*) relativ leicht darstellbar. Wurde synthetisch aus Butylaldehyd, Buttersäure oder Butyrylchlorid nach II, 1 und 1ª erhalten (*Lieben* und *Rossi* 1869). Siedet 19° höher als normaler Propylalkohol. Sein Geruch ist eigenthümlich, zum Husten reizend. Mit Wasser ist er nicht mehr in jedem Verhältniss mischbar; 1 Vol. löst sich in 12 Vol. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Aussalzbar. Giebt bei der Oxydation Normal-Buttersäure. Seine *Constitution* folgt aus seinen Beziehungen zu dieser Säure (s. d.) und deren Darstellbarkeit aus normalem Propylalkohol.

2. **Secundärer Butylalkohol**, *Methyläthylcarbinol*, *Butylenhydrat*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{CH_3}{>}CH.OH, = CH_3{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3$. Aus Erythrit

$C_4H_6(OH)_4$, und Jodwasserstoff, desgleichen aus Normalbutylen und Jodwasserstoff, entsteht der Jodwasserstoffester (*de Luynes*), den man nach I, 2. verseift. Wird nach II, 3. aus Aldehyd und Zinkäthyl und nach II, 3a. aus Ameisensäureester (*Saytzeff*) gewonnen. Stark riechende Flüssigkeit, welche etwa 18^0 niedriger als der normale Alkohol siedet. Seine Oxydation giebt Methyläthylketon, $C_2H_5-CO-CH_3$. Hieraus folgt seine *Constitution*.

3. **Isobutylalkohol,** *Gährungsbutylalkohol*, $(CH_3)_2{=}CH-CH_2OH$, ist der wichtigste Butylalkohol. Er ist im Fuselöl (*Würtz* 1852), zumal im Kartoffelfuselöl (Bierhefegährung) enthalten und daraus, am besten als Jodid, gewinnbar. Farblose Flüssigkeit von geistig-fuseligem, an wilden Jasmin erinnernden Geruch. Siedet etwa 8^0 niedriger als der normale Alkohol. Seine Oxydation giebt Isobuttersäure, $C_4H_8O_2$. Hieraus folgt die *Constitution*.

4. **Trimethylcarbinol,** *tertiärer Butylalkohol*, $(CH_3)_3{\equiv}C.OH$ (*Butlerow* 1863). Ist in geringer Menge im Fuselöl enthalten. Bildung z. B. nach II, 4; einfacher aus Isobutylen (aus Isobutylalkohol), durch Wasseranlagerung mittelst 75-procentiger Schwefelsäure, siehe II, 5. Rhombische Prismen oder Tafeln. Geruch geistig und campherartig. Schmelzpunkt $25{,}5^0$; Siedepunkt 33^0 niedriger als der des normalen Alkohols. Oxydation giebt Aceton, Essigsäure, Kohlensäure. Seine Constitution folgt z. B. aus Bildungsweise II, 4, sowie aus derjenigen des tertiären Butyljodids (S. 52 und 74).

Amylalkohole, $C_5H_{11}.OH$.

Die Theorie lässt *acht Isomere* voraussehen, vier primäre, drei secundäre und einen tertiären; alle acht sind bekannt.

Primärer normaler Amylalkohol, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2.OH$, ist in geringer Menge im Fuselöl enthalten, und aus Normalvaleraldehyd (*Lieben-Rossi*) und aus Normalpentan (durch Ueberführung in $C_5H_{11}Cl$ etc.) erhalten worden.

Isobutylcarbinol, $(CH_3)_2{=}CH-CH_2-CH_2.OH$ (*Erlenmeyer*), welches auch in der Natur im Römisch Kamillenöl sich findet, bildet den Hauptbestandtheil des „*Gährungsamylalkohols*“, den schon *Scheele* kannte. Er wurde synthetisch 1876 aus Isobutylalkohol nach der Methode *Lieben-Rossi* dargestellt. Siedepunkt 131^0; Schmelzpunkt -134^0. Hat fuseligen Geruch und brennenden Geschmack; ist giftig und veranlasst die schwere toxische Nachwirkung des Branntweinrausches.

Methyläthylcarbincarbinol, *activer Amylalkohol*,
$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}{>}CH-CH_2OH$ (*Pasteur* 1855), ist im Gährungs-Amylalkohol

als dritter Bestandtheil enthalten. Lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach links ab. Auch die zugehörigen Chloride, Bromide, Jodide, sowie die durch Oxydation entstehende Valeriansäure sind optisch activ (rechtsdrehend).

Die Wirkung auf das polarisirte Licht hängt zusammen mit dem Vorhandensein eines „asymmetrischen Kohlenstoffatoms", s. S. 39. Es existirt auch eine rechtsdrehende Modification dieses Alkohols, welche aus ihm durch Spaltpilzgährung (S. 39) entsteht, und deren Jodid linksdrehend ist.

Amylenhydrat, *tertiärer Amylalkohol*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}C(OH){-}CH_2{-}CH_3$, entsteht aus Amylen (S. 61) durch (indirecte) Vereinigung mit Wasser (mittelst Schwefelsäure, wodurch zunächst Amylschwefelsäure entsteht). Oelige Flüssigkeit von durchdringendem, an Pfeffermünzöl erinnernden Geruch. Es wirkt als Hypnoticum.

Hexylalkohole, Caproylalkohole, $C_6H_{13}.OH$.

17 sind möglich, 11 bis jetzt bekannt.

Der **normale primäre Hexylalkohol,** aus normalem Hexan sowie aus Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$, erhalten, kommt in der Natur als Buttersäureester im flüchtigen Oele von Heracleum sphondylium vor.

Der (primäre) **Gährungshexylalkohol** aus dem Weintresterfuselöl ist mit vorigem isomer.

Höhere Alkohole.

Heptylalkohole, *Oenanthylalkohol,* $C_7H_{15}OH$. 38 sind möglich, bis jetzt 13 oder 14 bekannt.

Der **normale Octylalkohol,** $C_8H_{17}.OH$, findet sich als Essigsäureester in Heracleumarten etc. (neben Hexylalkohol).

Normaler **Decylalkohol,** $C_{10}H_{22}O$, **Dodecylalkohol,** $C_{12}H_{26}O$, **Tetradecylalkohol,** $C_{14}H_{30}O$, **Hexadecylalkohol,** $C_{16}H_{34}O$, **Octadecylalkohol,** $C_{18}H_{38}O$, sind von *Krafft* (1881) aus den Aldehyden der entsprechenden Säuren durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen worden. Sie sind fest und paraffinähnlich.

Normaler **Hexadecylalkohol,** *Cetylalkohol, Aethal,* bildet als Palmitinsäurecetylester den Hauptbestandtheil des Wallrathes. Der käufliche Cetylalkohol enthält noch einen homologen Alkohol, $C_{18}H_{38}O$.

Cerylalkohol, *Cerotin,* $C_{27}H_{55}OH$, bildet als Cerotinsäureester das chinesische Wachs.

Der **Melissylalkohol,** *Myricylalkohol,* $C_{30}H_{61}OH$ oder $C_{31}H_{63}.OH$, ist als Palmitinsäureester im Bienenwachs und im Carnaubawachs enthalten und aus letzterem am bequemsten darstellbar. — Alle diese Ester (Wachsarten) werden zur Gewinnung der Alkohole durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift.

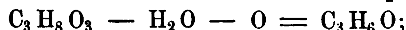
B. Einwerthige ungesättigte Alkohole, $C_nH_{2n-1}.OH$.

Die hierhin gehörigen Substanzen sind den gesättigten Alkoholen in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten, wie in ihren physicalischen Eigenschaften sehr ähnlich, von ihnen indessen scharf dadurch unterschieden, dass sie zwei Atome Wasserstoff oder Halogen, oder ein Molecül Halogenwasserstoff addiren können unter Bildung von gesättigten Alkoholen, resp. Mono- oder Dihalogensubstitutionsproducten derselben. Sie entsprechen also in diesem Verhalten den Olefinen C_nH_{2n}, so dass man in ihnen wie in diesen eine doppelte Kohlenstoffverbindung anzunehmen hat. Man hat sie aufzufassen als Olefine, in welchen ein Wasserstoffatom gegen Hydroxyl ersetzt ist.

Durch vorsichtige Oxydation können sie (von $C_3H_5.OH$ an) dreiwerthige Alkohole liefern (B. **21**, 3347).

Man kann theoretisch die Existenz eines Alkohols mit zwei Kohlenstoffatomen, $CH_2{=}CH.OH$, **Vinylalkohol**, voraussehen. Derselbe ist im käuflichen Aether enthalten, aber noch nicht isolirt (B. **22**, 2863); Derivate sind bekannt. Bei Reactionen, nach denen man ihn erwartet hatte, entsteht der isomere Acetaldehyd, $CH_3{-}CHO$. Ueberhaupt scheint die Atomgruppirung $=C{=}CH.OH$ sehr unbeständig zu sein, und sehr leicht in die beständigere $=CH{-}CHO$ überzugehen, was durch Annahme einer Anlagerung und Wiederabspaltung von $H{-}OH$ zu erklären ist. Desgleichen erhält man z. B. statt der Atomgruppirung $CH_2{=}(COH){-}CH_3$ die Gruppirung $CH_3{-}CO{-}CH_3$.

Allylalkohol, $C_3H_5.OH$, $= CH_2{=}CH{-}CH_2OH$ (*Cahours* und *Hofmann* 1856). Im rohen Holzgeiste (0,1 bis 0,2 Proc.). Bildet sich 1) aus Allyljodid; 2) aus seinem Aldehyd, Acroleïn (s. d.), durch Reduction; 3) aus Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, beim Erhitzen mit Oxalsäure unter Zusatz von etwas Salmiak auf 260°. Die Reaction erscheint als ein Reductionsprocess:

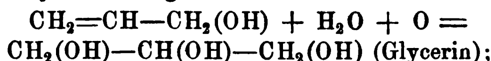


$$C_3H_8O_3 - H_2O - O = C_3H_6O;$$

als Zwischenglied entsteht indess ein Ameisensäureester des Glycerins (s. Monoformin).

Der Allylalkohol ist eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit von fast demselben Siedepunkte (97°) wie N.-Propylalkohol; er ist wie dieser mit Wasser mischbar. Nascirender Wasserstoff wird nicht direct addirt; hingegen Chlor oder Brom,

Cyan, unterchlorige Säure u. s. f. Durch vorsichtige Oxydation wird er in Glycerin übergeführt:



$$CH_2{=}CH{-}CH_2(OH) + H_2O + O =$$
$$CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH_2(OH) \text{ (Glycerin);}$$

durch anders geleitete Oxydation bildet er den Aldehyd (Acroleïn) und die Säure (Acrylsäure) mit gleich vielen Kohlenstoffatomen, ist also ein primärer Alkohol; daher obige *Constitutionsformel.*

Monobromallylalkohol, $CH_2{=}CBr{-}CH_2.OH$, entsteht aus Tribromhydrin durch successive Behandlung mit Kali und dann kohlensaurem Kali. Flüssig, Siedepunkt 155^0.

Von *höheren Homologen* sind verschiedene bekannt.

C. Einwerthige ungesättigte Alkohole, $C_nH_{2n-3}.OH$.

Diese Alkohole sind Derivate des Acetylens resp. seiner Homologen. Sie zeigen daher ausser den allgemeinen Eigenschaften der Alkohole, und denen der ungesättigten Alkohole, als welche sie 4 Atome Wasserstoff, Chlor, Brom, resp. 2 Mol. Chlor- oder Bromwasserstoff etc. addiren können, meist (soweit sie nämlich die Gruppe $-C{\equiv}CH$, s. S. 64, enthalten) noch die weitere Eigenthümlichkeit, mit ammoniakalischer Kupfer- oder Silberlösung explosive Niederschläge zu liefern (erstere z. B. gelb, letztere weiss), wie $C_3H_2Ag(OH)$, welche durch Säuren wieder rückwärts zersetzt werden.

Propargylalkohol, *Propinylalkohol*, $CH{\equiv}C{-}CH_2OH$, = C_3H_3OH, wird aus Monobromallylalkohol durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittelst Kali erhalten. Bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, etwas höher als Normalpropylalkohol siedend (114^0). Addirt direct 4 Atome Brom.

IV. Derivate der Alkohole.

Dieselben zerfallen in die folgenden Abtheilungen:

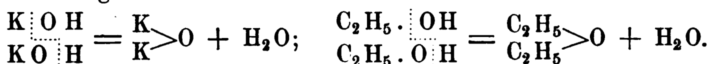
1. Aether der Alkohole, z. B.: $C_2H_5.O.C_2H_5$, Aethyläther.
2. Geschwefelte Alkohole und Aether, z. B. $C_2H_5.SH$.
3. Säureester und Säurederivate der Alkohole.
4. Stickstoffbasen der Alkoholradicale.
5. Andere Metalloidverbindungen der Alkoholradicale.
6. Metallverbindungen der Alkoholradicale, Organometalle.

A. Eigentliche Aether (alkoholische Aether).

Unter Aethern der (einwerthigen) Alkohole versteht man Verbindungen von neutralem Charakter, welche sich von den Alkoholen durch Austritt von Wasser (2 Mol. Alkohol minus 1 Mol. Wasser) ableiten, aus ihnen häufig durch Erhitzen mit Schwefelsäure darstellbar sind und sich von ihnen dadurch unterscheiden, dass sie sich nicht wie jene mit Säuren unter Esterbildung vereinigen, dass sie durch Halogene substituirt, nicht oxydirt werden etc. — Nur das niedrigste Glied der Reihe ist gasförmig, die meisten sind flüssig, die hochmolecularen feste Körper. Die flüchtigeren Aether sind durch einen charakteristischen, „ätherischen" Geruch ausgezeichnet, der bei den hochmolecularen Gliedern verschwindet.

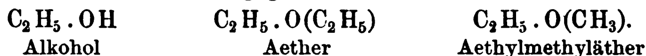
In den Aethern spielt, im Gegensatz zu den Alkoholen, *kein Wasserstoffatom eine andere Rolle wie die anderen*; metallisches Natrium wirkt daher auf sie nicht ein (s. S. 18).

Constitution. Man kann die Aether als die *Anhydride* der einwerthigen *Alkohole* betrachten, analog den Anhydriden einwerthiger Basen:



$$\begin{matrix} K \vdots OH \\ KO \vdots H \end{matrix} = \begin{matrix} K \\ K \end{matrix}{>}O + H_2O; \quad \begin{matrix} C_2H_5 . \vdots OH \\ C_2H_5 . O \vdots H \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}{>}O + H_2O.$$

Entsprechend dieser Auffassung können sie rückwärts in Alkohole verwandelt werden (s. u.). — Man kann sie auch als *Oxyde* der *Alkoholradicale* bezeichnen, z. B.: $(C_2H_5)_2O$, Aethyloxyd. Endlich kann man sie als Alkohole betrachten, deren *typisches Wasserstoffatom* gegen ein *Alkoholradical ersetzt* ist:



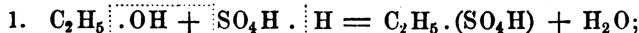
$C_2H_5 . OH$	$C_2H_5 . O(C_2H_5)$	$C_2H_5 . O(CH_3)$.
Alkohol	Aether	Aethylmethyläther

Die in ihnen enthaltenen Alkoholradicale können entweder beide gleich sein, z. B. im gewöhnlichen Aether und im Methyläther, $(CH_3)_2O$, man nennt die Aether alsdann **„einfache Aether"**, oder die Radicale sind verschieden, z. B. im „Aethylmethyläther" (s. oben), die Aether heissen dann **„gemischte"** oder **„intermediäre"**.

Man bezeichnet auch häufig die zusammengesetzten Ester der Säuren als „Aether", z. B. „Essigäther" gleich Aethylacetat (s. d.); der Name „Ester" ist für letztere vorzuziehen.

Aether tertiärer Alkohole sind nicht bekannt.

Bildungsweisen. 1. Durch Erhitzen der *Alkohole*, $C_nH_{2n+1}.OH$, mit Schwefelsäure. Die Reaction verläuft in zwei Phasen, z. B. für Aethyläther folgendermaassen:



1. $C_2H_5 .OH + SO_4H . H = C_2H_5.(SO_4H) + H_2O$;



2. $C_2H_5 .SO_4H + C_2H_5.O H = C_2H_5.O.C_2H_5 + H_2SO_4$.

Nach 1. entsteht eine Aetherschwefelsäure (s. d.), welche mit weiterem Alkohol erhitzt nach 2. Aether bildet und Schwefelsäure regenerirt. Letztere kann daher erneut wirken und so grössere nachfliessende Mengen Alkohol in Aether und Wasser verwandeln.

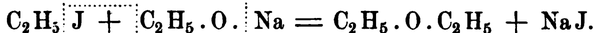
Dieser Process ist theoretisch continuirlich, praktisch aber durch Nebenreactionen (Bildung von schwefliger Säure etc.) begrenzt.

Die Methode eignet sich nur für primäre Alkohole; secundäre und tertiäre geben zu leicht Olefine.

Aehnlich wie Schwefelsäure wirken auch Halogenwasserstoffsäuren u. a. S.; so entsteht Aether durch Erhitzen von Alkohol mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 180°. Zwischenproduct ist Chloräthyl, welches nach der folgenden Bildungsweise (2.) auf Alkohol einwirkt.

Beim Erhitzen von Alkohol mit Salzsäure tritt daher zwischen Alkohol, Aether, Chloräthyl, Salzsäure und Wasser ein Gleichgewichtszustand ein, in welchem von jedem der Producte in der Zeiteinheit gleich viele Molecüle gebildet wie zerlegt werden.

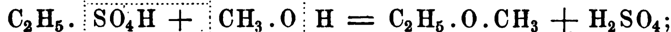
2. Durch Einwirkung von *Halogenalkyl* auf *Natriumäthylat* (*-alkylat*), oder auch auf alkoholisches Kali:



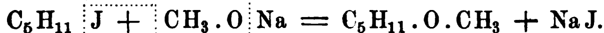
$$C_2H_5 J + C_2H_5.O. Na = C_2H_5.O.C_2H_5 + NaJ.$$

3. Aus *Halogenalkyl* und trockenem *Silberoxyd*, Ag_2O (auch HgO, Na_2O): $2\,C_2H_5J + Ag_2O = C_2H_5.O.C_2H_5 + 2\,AgJ$.

Nach Bildungsweise 1. und 2. können sowohl einfache als gemischte Aether entstehen, z. B.:



$$C_2H_5. SO_4H + CH_3.O H = C_2H_5.O.CH_3 + H_2SO_4;$$



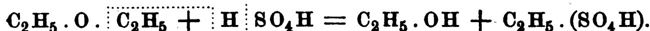
$$C_5H_{11} J + CH_3.O Na = C_5H_{11}.O.CH_3 + NaJ.$$

Verhalten. 1. Die Aether sind sehr beständig: Ammoniak, Alkalien, verdünnte Säuren, Natrium (s. o.) wirken nicht ein, auch Phosphorpentachlorid in der Kälte nicht.

2. Beim Ueberhitzen mit Wasser bei Gegenwart von etwas Säure, wie Schwefelsäure, werden die Aether unter Wasseraufnahme in Alkohole zurückverwandelt.

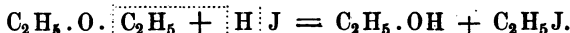
Diese Reaction erfolgt äusserst langsam auch schon beim Stehen.

3. Durch Erwärmen mit concentrirter **Schwefelsäure** entsteht Alkohol und Aetherschwefelsäure:



$$C_2H_5 . O . C_2H_5 + H\,SO_4H = C_2H_5 . OH + C_2H_5 . (SO_4H).$$

4. Mit **Jodwasserstoffgas**, bei 0^0 gesättigt, zerfallen die Aether in **Alkohol** und **Alkyljodid**:



$$C_2H_5 . O . C_2H_5 + H\,J = C_2H_5 . OH + C_2H_5J.$$

Sind die Aether gemischte, so tritt das Jod an das kohlenstoffärmere Radical. Weitere Einwirkung liefert natürlich zwei Molecüle Jodalkyl.

5. Halogenphosphor tauscht in der Hitze Sauerstoff gegen zwei Atome Halogen aus, so dass zwei Molecüle Halogenalkyl entstehen.

6. Die Aether sind durch Salpetersäure etc. oxydirbar wie die Alkohole; aber **Halogen** oxydirt nicht, sondern substituirt. In letzterer Richtung zeigen sie Aehnlichkeit mit Kohlenwasserstoffen.

Aethyläther, „*Aether*", $(C_2H_5)_2O$.

Entdeckt von *Valerius Cordus* (gegen 1544), vielleicht schon von *Raymund Lullius*. Auch „Schwefeläther", „Vitrioläther" genannt, wegen irrig vermutheten Schwefelgehalts. Zusammensetzung ermittelt von *Saussure* (1807) und *Gay-Lussac* (1815).

Darstellung in continuirlichem Process aus Alkohol und Schwefelsäure bei 140^0 unter Nachfliessenlassen von Alkohol, nach *Boullay*. Man befreit ihn von Alkohol durch Schütteln mit Wasser, und trocknet durch Destillation über Kalk oder Chlorcalcium, zuletzt über metallischem Natrium.

Theorien der Aetherbildung. 1. Anfänglich hielt man die Wirkung der Schwefelsäure für eine Wasserentziehung. Dies ist unrichtig, weil Wasser mit destillirt.

2. Dann glaubte man an eine Contactwirkung der Schwefelsäure (*Mitscherlich*, *Berzelius*). Dies wies *Liebig* als unrichtig nach wegen Bildung von Aethylschwefelsäure.

3. *Liebig* nahm beim Erhitzen eine Zerlegung von Aethylschwefelsäure in Aether und Schwefelsäureanhydrid an. Unrichtig, weil Aethylschwefelsäure allein bei 140^0 keinen Aether liefert (*Graham*), sondern nur mit weiterem Alkohol. Daher wurde von *Williamson* die

4. jetzige Theorie (s. oben Bildungsweise 1.) aufgestellt auf Grund der *Laurent-Gerhardt*'schen Ansicht, dass der Aether zwei Aethylradicale enthalte. Ihre Richtigkeit wurde durch die Bildungsweise 2. (s. oben), sowie durch die Darstellung gemischter Aether bewiesen.

Eigenschaften. Leicht bewegliche, sehr flüchtige und stark ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt $+ 34,9^0$ und dem Schmelzpunkte $— 129^0$; Spec. Gew. bei $17,4^0$ 0,72. Seine Dampftension beträgt bei 120^0 schon 10 Atmosphären. Erzeugt beim Verdunsten starke Kälte. Ist leicht entzündbar und daher feuergefährlich wegen Weiterfliessens der specifisch schweren Dämpfe; ihr Gemisch mit Sauerstoff, auch schon mit Luft, explodirt heftig beim Entzünden. Mischt sich wenig mit Wasser, indess löst Wasser etwas Aether ($^1/_{10}$) und umgekehrt ($^1/_{36}$). Ein Wassergehalt ist erkennbar an auftretender Trübung beim Zusatz von Schwefelkohlenstoff. Mit conc. Salzsäure mischbar. Aether ist ein ausgezeichnetes Lösungs- und Extractionsmittel für viele organische Substanzen. Bildet mit einigen Substanzen, z. B. den Chloriden von Zinn, Aluminium, Phosphor, Antimon, Titan, krystallisirte Verbindungen, in denen er als „Krystalläther“ fungirt.

Durch Auftropfen auf Platinschwarz erfolgt Entzündung; durch Eingiessen in Chlorgas Explosion unter Chlorwasserstoffabscheidung. Jedoch ist im Dunkeln und in der Kälte Substitution ausführbar, welche als Endproduct Perchloräther ergiebt.

Aether ist ein **Anästheticum** (*Faraday*; *Simpson* 1848).

Verwendung: als Hoffmann's-Tropfen (mit 1 bis 3 Vol. Alkohol gemischt); als Extractionsmittel in der Farbstoffindustrie etc.; zu Eismaschinen; zur Collodiumdarstellung etc.

Dichloräther, $C_4H_8Cl_2O$, ist in zwei isomeren Arten bekannt, deren eine, unsymmetrische, aus Aether und Chlor, deren andere, symmetrische, aus Aldehyd und Salzsäure entsteht. Flüssigkeiten.

Perchloräther, $C_4Cl_{10}O$ (s. o.), bildet farblose, campherähnlich riechende Krystalle.

Methyläther, $(CH_3)_2O$ (*Dumas*, *Peligot*), ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, unter $—20^0$ flüssig; er ist dem Aethyläther sehr ähnlich. Wird in England als Alkoholicum im Grossen dargestellt.

Aethylcetyl- und **Dicetyläther** sind bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Auch einige Aether mit ungesättigten Alkoholradicalen sind bekannt, z. B. **Allyläther,** $(C_3H_5)_2O$, und **Vinyläthyläther,** $C_2H_3—O—C_2H_5$ (Siedepunkt wie Aether). Dieselben können Brom direct addiren.

Isomerien. Die allgemeine Formel der gesättigten Aether ist $C_nH_{2n+2}O$. Jedem Aether entspricht also ein gesättigter Alkohol, $C_nH_{2n+2}O$, welcher demselben isomer ist; z. B.:

C_2H_6O = Methyläther oder Aethylalkohol;

$C_4H_{10}O$ = Diäthyläther oder Butylalkohol u. s. f.

Von $C_4H_{10}O$ an sind aber auch verschiedene isomere Aether denkbar und bekannt; z. B. ist

$(C_2H_5)_2O$ isomer $CH_3 . O . C_3H_7$ (= $C_4H_{10}O$);

desgleichen haben die Formel $C_6H_{14}O$:

Methylamyläther $CH_3 . O . C_5H_{11}$,

Aethylbutyläther $C_2H_5 . O . C_4H_9$ und

Dipropyläther $C_3H_7 . O . C_3H_7$. Derartige Isomerien beruhen darauf, dass die Alkoholradicale (und Wasserstoff) einander homolog sind, so dass bei im Ganzen gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen auch die Summe der Wasserstoffatome gleich sein muss.

Man bezeichnet eine solche Isomerie, welche dadurch bedingt ist, dass Alkoholradicale, welche in den verschiedenen Fällen ungleich sind, deren Summe aber gleich ist, durch Vermittelung eines mehrwerthigen Elementes, hier Sauerstoff, verbunden sind, als **Metamerie.** Eines der Alkoholradicale kann auch durch Wasserstoff ersetzt sein.

Die Ermittelung der *Constitution* der Aether gründet sich a) auf ihre Synthese nach Bildungsweise 1. oder 2.; b) auf ihren Zerfall durch Jodwasserstoff nach S. 100.

Auch die Alkohole und die gleich viele Kohlenstoffatome enthaltenden Aether sind also „metamer“. Hiernach sind Alkohole Verbindungen, welche Wasserstoff und ein Alkoholradical, Aether hingegen solche, welche zwei Alkoholradicale durch Vermittelung von Sauerstoff gebunden enthalten.

Es versteht sich von selbst, dass bei den Aethern ferner alle diejenigen Isomerien vorkommen können, welche die Alkohole, und mithin Alkoholradicale, unter sich zeigen.

Arten der Isomerie. Die bis jetzt besprochenen Isomerien sind dreierlei Art. Die erste war die Isomerie der höheren Paraffine; man nennt sie, da sie auf eine Verschiedenheit der Kohlenstoffkette zurückzuführen ist, oft Kettenisomerie. Die Isomerie zwischen Aethylen- und Aethylidenchlorid, oder zwischen primärem und secundärem Propylalkohol beruht auf der Verschiedenheit des Ortes des eingetretenen Halogens oder Hydroxyls bei gleicher Kohlenstoffatomkette: man nennt sie Ortsisomerie oder Stellungsisomerie. Zu diesen Arten von Isomerie kommt als dritte die Metamerie. — Weitere Arten sind S. 149 und bei den Benzolderivaten zu besprechen.

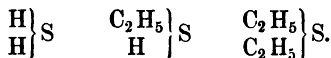
B. Geschwefelte Alkohole und Aether.

Von den Alkoholen und Aethern leiten sich durch Ersetzung des Sauerstoffatoms gegen ein Schwefelatom schwefelhaltige Substanzen ab. Dieselben sind leichte, anfangs sehr leicht flüchtige, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeiten von durchdringendem, lauchartigem, widerwärtigem Geruch. Bei den höheren Homologen wird gemäss der Erhöhung des Siedepunktes der Geruch schwächer und die Löslichkeit in Wasser geringer, wogegen sie in Alkohol und Aether löslich bleiben. Sie sind leicht entzündlich.

Die **Thioalkohole**, $C_nH_{2n+1}.SH$, auch **Mercaptane** oder **Alkylsulfhydrate** genannt, z. B. $C_2H_5.SH$, Mercaptan, haben den chemischen Charakter einer schwachen Säure und sind im Stande, Salze, „Mercaptide", zu bilden, zumal mit Quecksilberoxyd. Der Name „Mercaptane" leitet sich her von „*Corpus mercurio aptum*". Sie lösen sich in starker Kalilauge. Ihr Siedepunkt liegt wesentlich niedriger als derjenige der correspondirenden Alkohole.

Die **Thioäther**, $(C_nH_{2n+1})_2S$, auch als **Alkylsulfide** bezeichnet, z. B. $(C_2H_5)_2S$, Aethylsulfid, sind hingegen neutrale, flüchtige Flüssigkeiten ohne Säurecharakter.

Beide Classen von Verbindungen leiten sich vom Schwefelwasserstoff ab durch Ersetzung entweder eines oder beider Wasserstoffatome gegen Alkoholradicale, wie man in ähnlicher Weise Alkohol und Aether von Wasser ableitet:



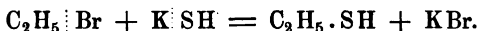
$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S.$$

Ist im Schwefelwasserstoff nur ein Wasserstoffatom ersetzt gegen Alkoholradical, so ist noch eines übrig, welches, in der Verbindung seinen ursprünglichen Charakter bewahrend, leicht gegen Metalle ersetzbar ist. Dem entsprechend sind die Mercaptane einwerthige Verbindungen von schwachem Säurecharakter.

Die **Constitution** dieser Verbindungen ergiebt sich ohne Weiteres aus ihren Bildungsweisen.

Bildungsweisen. Die *Mercaptane* entstehen:

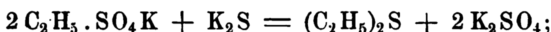
1. Aus Halogenalkyl oder ätherschwefelsaurem Salz durch Erwärmen mit Kaliumsulfhydrat in concentrirter alkoholischer resp. wässeriger Lösung:



$$C_2H_5 \vdots Br + K \vdots SH = C_2H_5 . SH + KBr.$$

2. Ferner aus Alkoholen durch Erhitzen mit Schwefelphosphor (Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel, *Kekulé*).

Analog entstehen die *Thioäther*: 1) aus Halogenalkyl oder alkylschwefelsaurem Salz durch neutrales Schwefelkalium:



$$2\,C_2H_5 . SO_4K + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2\,K_2SO_4;$$

2) durch Behandlung der Aether mit Phosphorpentasulfid;

3) aus Halogenalkyl und Mercaptannatrium;

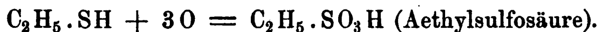
4) durch Destillation der Quecksilbermercaptide, neben Quecksilbersulfid.

5) Bei gewissen complicirteren Verbindungen, speciell der aromatischen Reihe, vermag Schwefel in der Hitze auch direct substituirend an Stelle von Wasserstoff einzutreten, nicht hingegen bei den Paraffinen.

Auch „gemischte Sulfide“ (s. „gemischte Aether“) sind darstellbar, z. B. $C_2H_5 . S . CH_3$, Methyläthylsulfid.

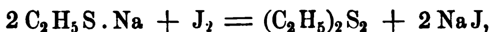
Verhalten. A. der *Mercaptane*. 1. Die Alkalisalze entstehen durch Einwirkung von metallischem Kalium oder Natrium. Die Quecksilbersalze bilden sich beim Erwärmen der alkoholischen Mercaptanlösung mit Quecksilberoxyd. Mit Quecksilberchlorid entstehen schwer lösliche Doppelverbindungen. Die Bleisalze entstehen aus Mercaptan und Bleiacetat beim Vermischen der alkoholischen Lösungen und sind meist gelb gefärbt.

2. Salpetersäure führt die Mercaptane über in Alkylsulfosäuren, z. B.:



$$C_2H_5 . SH + 3\,O = C_2H_5 . SO_3H \text{ (Aethylsulfosäure).}$$

3. Die Mercaptane oxydiren sich in Form der Natriumsalze durch Jod oder Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 (B. **18**, 3178), häufig auch in ammoniakalischer Lösung an der Luft zu *Disulfiden*, z. B. *Aethyldisulfid*, $(C_2H_5)_2S_2$:



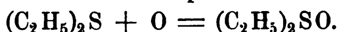
$$2\,C_2H_5S . Na + J_2 = (C_2H_5)_2S_2 + 2\,NaJ,$$

welche durch nascirenden Wasserstoff wieder reducirt werden und mit Salpetersäure *Disulfoxyde*, z. B. *Aethyldisulfoxyd*, $(C_2H_5)_2S_2O_2$, liefern.

4. Durch concentrirte Schwefelsäure entstehen keine den Aetherschwefelsäuren analogen Producte, sondern Disulfide.

B. Der *Thioäther*. 1. Sie geben mit Metallsalzen Doppelverbindungen, z. B. $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$.

2. Sie zeigen die Fähigkeit, Halogen oder Sauerstoff zu binden. So bildet Aethylsulfid mit Brom ein Dibromid, $(C_2H_5)_2S.Br_2$, mit verdünnter Salpetersäure das *Diäthylsulfoxyd*:



$$(C_2H_5)_2S + O = (C_2H_5)_2SO.$$

Durch stärkere Oxydation werden die Sulfide oder Sulfoxyde in *Sulfone* verwandelt, z. B.: Aethylsulfid in *(Di)äthylsulfon*, $(C_2H_5)_2SO_2$, Methyläthylsulfid in *Methyläthylsulfon*, $(CH_3)(C_2H_5)SO_2$. *Die Sulfoxyde werden durch nascirenden Wasserstoff zu Sulfiden reducirt, nicht aber die Sulfone.*

3. Sehr interessant ist das Verhalten der Sulfide gegen *Halogenalkyl*. Z. B. vereinigen sich Schwefelmethyl und Jodmethyl schon in der Kälte zu *Trimethylsulfinjodid*, $(CH_3)_3SJ$, welches beim Erhitzen rückwärts in seine Componenten zerfällt. Dasselbe verhält sich ganz wie ein jodwasserstoffsaures Salz, und liefert mit feuchtem Silberoxyd (nicht mit Alkali) eine Base: *Trimethylsulfinhydroxyd*, $(CH_3)_3S.OH$. Dieselbe steht als Base an Stärke dem Kalihydrat nicht nach, und ist demselben ausserordentlich ähnlich.

Methylmercaptan, *Methylsulfhydrat*, $CH_3.SH$ (*Dumas* und *Peligot*). Findet sich in den gasförmigen Producten von bei Luftabschluss verlaufenden Gährungen von Eiweiss etc., daher auch z. B. in den menschlichen Darmgasen. Widerlich riechende Flüssigkeit, schon bei $+ 6^0$ siedend. Leichter als Wasser.

Methylsulfid, *Schwefelmethyl*, $(CH_3)_2S$ (*Regnault*). Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 37^0.

Aethylmercaptan, *Aethylsulfhydrat*, *„Mercaptan"*, $C_2H_5.SH$, gleich $CH_3-CH_2.SH$ (*Zeise*, 1833). Aeusserst widrig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 36^0. Metallisches Natrium oder Natriumäthylat in Alkohol erzeugt

Natriummercaptid, $C_2H_5.SNa$, eine weisse, krystallinische Masse.

Quecksilbermercaptid, $(C_2H_5.S)_2Hg$ (s. o.), bildet aus Alkohol krystallisirende weisse Blättchen. Mit Quecksilberchlorid liefert Mercaptan die Verbindung $C_2H_5-S-HgCl$ als weissen Niederschlag.

Aethylsulfid, „*Diäthylsulfid*", *Schwefeläthyl*, $(C_2H_5)_2S$. Flüssigkeit vom Siedepunkt 92^0, in Wasser unlöslich. Seine Bromverbindung $(C_2H_5)_2SBr_2$ (s. o.) bildet gelbe Octaëder.

Aethyldisulfid, $(C_2H_5)_2S_2$. Darstellung aus Mercaptan und Jod. Unangenehm riechende, relativ hoch, bei 151^0, siedende Flüssigkeit.

Aethylsulfoxyd, *Diäthylsulfoxyd*, $(C_2H_5)_2SO$. Dicke, wasserlösliche Flüssigkeit, welche sich mit 1 Mol. Salpetersäure vereinigen kann. Leicht reducirbar zum Sulfid.

Aethylsulfon, *Diäthylsulfon*, $(C_2H_5)_2SO_2$. Krystalle; siedet unzersetzt und ist nicht reducirbar.

Trimethylsulfinjodid, $(CH_3)_3SJ$ (s. o.), entsteht auch durch Erhitzen von Jodmethyl mit Schwefel. Weisse, wasserlösliche Krystalle.

Trimethylsulfinhydroxyd, $(CH_3)_3S.OH$ (*Oefele* 1833, *Cahours*). Aus dem Jodid durch feuchtes Silberoxyd darzustellen (s. o.). Dem Kalihydrat sehr ähnliche, nicht unzersetzt flüchtige Base, welche aus der Luft Kohlensäure anzieht, die Haut ätzt, Ammoniak austreibt, mit Säuren unter Wärmeentwickelung Salze bildet etc.

Die beschriebenen Verbindungen haben besonderes Interesse für die Frage nach der **Werthigkeit des Schwefels.**

Da im Aethylsulfid beide Alkoholradicale an Schwefel gebunden sind, so wird dies auch im Aethylsulfon der Fall sein. Anderenfalls wären die Sulfone voraussichtlich leicht verseifbar (siehe äthylschweflige Säure). Der Schwefel ist in ihnen daher wahrscheinlich sechswerthig, entsprechend der Formel $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!S\!\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$. Isomere der Sulfone, welche leicht verseifbar sind, hat man neuerdings kennen gelernt (s. *Otto*, B. **18**, 2500). Auch die Sulfinhydroxyde lassen sich bei Annahme zweiwerthigen Schwefels nur gezwungen als additionelle Verbindungen erklären. Die Formel $(CH_3)_2S + CH_3OH$ für Trimethylsulfinhydroxyd würde keine Rechenschaft von dem stark basischen Charakter dieser Substanz geben, da nicht verständlich wäre, wie ein solcher durch Hinzutreten des neutralen Methylalkohols zu dem gleichfalls neutralen Methylsulfid hervorgerufen werden sollte. Wahrscheinlicher ist eine Formel:



$$(CH_3)_3\equiv\overset{IV}{S}-(OH) \text{ oder } (CH_3)_3\equiv\underset{\|}{\overset{VI}{S}}-(OH),$$

wenngleich auch eine solche nicht alle Schwierigkeiten hebt.

In Bezug auf **Isomerien** walten im Uebrigen bei den Schwefelverbindungen dieselben Verhältnisse ob, wie bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen.

Auch **Sulfide ungesättigter Alkoholradicale** existiren, z. B.:

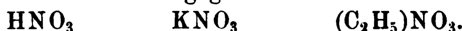
Vinylsulfid, $(C_2H_3)_2S$, in *Allium ursinum* nachgewiesen, Siedepunkt 101^0, und

Allylsulfid, $(C_3H_5)_2S$ (*Wertheim*, 1844), welches im Oel von Allium sativum, dem Knoblauchöl, in Thlapsi arvense etc. enthalten und aus Allyljodid durch Schwefelkalium darstellbar ist (*Hofmann*, *Cahours*). Siedepunkt 140°.

Selen- und Tellurverbindungen von Alkoholradicalen sind zum Theil durch höchst widerwärtigen, ekelhaften, lang anhaltenden Geruch ausgezeichnet.

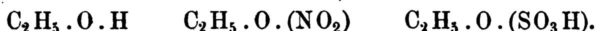
C. Ester der Alkohole (mit anorganischen Säuren), und ihre Isomeren.

Man kann die Ester (s. S. 79 u. 87) von den Säuren in der Weise ableiten, dass man den vertretbaren Wasserstoff der letzteren gegen Alkoholradicale austauscht, wie die Salze durch Austausch des Wasserstoffs gegen Metall entstehen:



$$HNO_3 \qquad KNO_3 \qquad (C_2H_5)NO_3.$$

Oder man leitet sie von den Alkoholen ab durch Austausch des alkoholischen Wasserstoffatoms gegen das Säureradical (resp. den mit OH verbundenen Säurerest):



$$C_2H_5.O.H \qquad C_2H_5.O.(NO_2) \qquad C_2H_5.O.(SO_3H).$$

Die verschiedenen Schreibweisen der Ester, wie $(C_2H_5)NO_3$, $NO_3(C_2H_5)$, $C_2H_5.O.NO_2$ etc., sind völlig gleichberechtigt.

Von einbasischen Säuren giebt es nur eine Art von Estern, welche den neutralen Salzen derselben analog sind: die neutralen Ester.

Von zweibasischen Säuren existiren zwei Reihen von Estern: 1. saure Ester, den sauren Salzen, und 2. neutrale Ester, den neutralen Salzen entsprechend, z. B.:



$(C_2H_5)HSO_4$, saurer Ester, und



$(C_2H_5)_2SO_4$, neutraler Ester der Schwefelsäure.

Von dreibasischen Säuren kennt man, wie drei Arten von Salzen, so auch drei Esterarten etc.

Die Zusammensetzung der Ester ist daher jener der Salze vollkommen analog, so dass man in die Definition der mehrbasischen Säuren ihr Verhalten bei der Esterbildung mit einschliessen kann.

Die neutralen Ester sind meist flüssig, von neutraler Reaction und oft sehr angenehmem Geruch, sowie relativ niedrigem Siedepunkte; sie sind (event. im Vacuum) unzersetzt flüchtig und meistens in Wasser fast oder ganz unlöslich.

Die sauren Ester hingegen, auch Estersäuren genannt, sind sauer reagirende und weit unbeständigere, in Wasser gewöhnlich sehr leicht lösliche Substanzen, die nicht ohne Zersetzung flüchtig sind und noch als Säuren fungiren, also Salze und Ester bilden können. Sie sind geruchlos.

Alle Ester sind dadurch charakterisirt, dass sie beim Kochen mit Alkalien oder mit Säuren, oder auch beim Ueberhitzen mit Wasserdampf (auf 150°, 180°), zuweilen schon beim Mischen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraufnahme rückwärts in ihre Componenten zerfallen, **„verseift“** werden (s. S. 84).

Bildungsweisen. 1. Ester entstehen häufig direct aus ihren Componenten unter Wasseraustritt (Gleichung S. 87).

Indessen tritt eine solche Reaction nur dann ein, wenn das dabei entstehende Wasser irgendwie, z. B. durch Verwandtschaft zu der angewandten Säure, etwa concentrirter Schwefelsäure, unschädlich gemacht wird, da sonst im umgekehrten Sinne der Gleichung wieder Zersetzung rückwärts vor sich gehen würde.

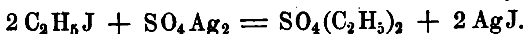
Eine directe Esterbildung verläuft nicht quantitativ, wegen der störenden Einwirkung des bei der Reaction entstehenden Wassers; bei äquivalenten Mengen Alkohol und Säure wird ein, selbst bei anhaltendem Erwärmen nicht überschreitbarer, Gleichgewichtszustand erreicht; ein Ueberschuss von Säure oder Alkohol vermehrt die Ausbeute. Man lässt daher häufig die Säure in statu nascendi einwirken, indem man ein Salz derselben mit concentrirter Schwefelsäure und dem Alkohol gemischt destillirt, oder indem man ein Gemisch des Alkohols und der Säure in auf 130° erhitzte concentrirte Schwefelsäure tropfen lässt, wobei der Ester überdestillirt, oder indem man jenes Gemisch mit gasförmiger Salzsäure sättigt. Letzteres ist eine sehr gebräuchliche Methode, welche zum Theil wohl ähnlich wie Bildungsweise 3. verläuft. Vergl. S. 99, sub 1.

2. Man behandelt den Alkohol mit dem Chlorid der Säure, z. B.:



$$SOCl_2 + 2\,C_2H_5.OH = SO(OC_2H_5)_2 + 2\,HCl.$$

3. Man erhitzt das Silbersalz der Säure mit Alkyljodid:



$$2\,C_2H_5J + SO_4Ag_2 = SO_4(C_2H_5)_2 + 2\,AgJ.$$

Es ist dies eine sehr allgemein anwendbare, auf doppeltem Austausch beruhende Methode, welche aber oft zu Isomeren der zu erwartenden Ester führt (s. u.).

Ausser den wirklichen Säureestern werden in dieser Abtheilung auch einige Classen von Säurederivaten abgehandelt, welche jenen isomer sind und sich von ihnen zumal durch ihre *Nichtverseifbarkeit*, also durch *grössere Beständigkeit*, unterscheiden: die Nitroverbindungen, Sulfosäuren, Phosphinsäuren etc. Auch sollen aus Zweckmässigkeitsgründen bereits hier die Cyanwasserstoffsäure-Derivate der Alkohole besprochen werden. Dieselben zeigen gleichfalls nicht die normale Ester-Verseifbarkeit in Alkohol und Säure, zerfallen vielmehr durch verseifende Mittel in anderer Richtung.

1. Ester der Salpetersäure.

Man stellt dieselben direct aus den Componenten dar, wobei man zur Vermeidung von Oxydationswirkungen etwas Harnstoff zusetzt.

Sie sind bewegliche Flüssigkeiten von angenehmem Geruch und süssem Geschmack, aber bitterem Nachgeschmack, welche in Wasser fast unlöslich sind.

Die Salpetersäureester enthalten sehr viel Sauerstoff im Molecül in leicht abgebbarer Form, und explodiren daher bei plötzlichem starkem Erhitzen. Sie sind leicht verseifbar durch Kochen mit Alkalien. Zinn und Salzsäure reduciren sie zu Hydroxylamin, NH_2OH, z. B.:

$C_2H_5(NO_3) + 3Sn + 6HCl = C_2H_5OH + NH_3O + 3SnCl_2 + H_2O$; also tritt auch hier Abspaltung des Stickstoffs vom Alkoholradical, ähnlich wie bei der Verseifung, ein.

Salpetersäuremethylester, $CH_3.(NO_3), = CH_3.O.(NO_2)$, ist eine farblose, bei 66° siedende Flüssigkeit.

Salpetersäureäthylester, $C_2H_5.O.(NO_2)$ (*Millon*), Siedepunkt 86°. Brennbar mit weissem Licht.

2. Derivate der salpetrigen Säure. (Nitrite und die isomeren Nitroverbindungen.)

α. Ester der salpetrigen Säure, HNO_2.

Werden durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in die Alkohole, oder durch Einwirkung von Alkalinitrit und Schwefelsäure auf dieselben erhalten. Gewürzig riechende Flüssigkeiten von neutraler Reaction und sehr niedrigem Siedepunkte. Sie sind *leicht verseifbar;* auch durch Wasserstoff in statu nascendi wird *Alkohol* zurückgebildet, neben Ammoniak.

Constitution: siehe Nitroverbindungen.

Aethylnitrit, $C_2H_5.O.(NO)$ (*Kunkel*, 1681, früher „versüsster Weingeist" oder „Salpeteräther" genannt). Darstellung:

Wallach, A. **253**, 251. Bewegliche Flüssigkeit, durchdringend ätherisch, etwa wie Borsdorfer Aepfel riechend und eigenthümlich stechend schmeckend. Siedepunkt + 18°. Brennt mit heller weisser Flamme. Die weingeistige Lösung ist als „Spiritus aetheris nitrosi" officinell und wird als Geschmackscorrigens verwendet. Aethyl- wie auch Amylnitrit werden zur Darstellung von Diazoverbindungen (s. d.) angewandt.

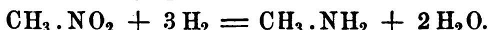
Methylnitrit, $CH_3 . O . NO$. Gasförmig.

Amylnitrit, $C_5H_{11} . O . NO$. Siedepunkt 96°. Schwach gelbliche Flüssigkeit. Wird als Arzneimittel verwendet; es bewirkt Erweiterung der Blutgefässe und Erschlaffung der contractilen Muskeln.

Mit diesen Estern sind isomer die

β. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe.

Dieselben sind farblose Flüssigkeiten von ätherischem Geruch, welche sich in Wasser kaum oder nicht lösen, und wesentlich höher sieden als die Isomeren. Sie sind, wie letztere, unzersetzt destillirbar, und einzelne explodiren bei raschem Erhitzen. Von den Salpetrigsäure-Estern sind sie fundamental dadurch verschieden, dass sie *nicht verseifbar* sind und durch Reduction *Amidoverbindungen*, Amine (s. d.) liefern, dass also der Stickstoff nicht abgespalten wird:

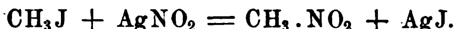


$$CH_3 . NO_2 + 3 H_2 = CH_3 . NH_2 + 2 H_2O.$$

Nitromethan, $CH_3 . NO_2$ (*Kolbe*; *V. Meyer*, 1873). Siedepunkt 99 bis 101°. Schwerer als Wasser.

Nitroäthan, $C_2H_5NO_2$ (*V. Meyer* und *Stüber*, 1872). Siedepunkt 113 bis 114°. Der Dampf explodirt noch nicht bei weit höherer Temperatur. Brennt mit heller Flamme.

Bildungsweisen. Die Nitroverbindungen entstehen: 1. durch Behandlung von Jodalkyl mit salpetrigsaurem Silber (*V. Meyer*):



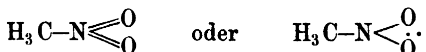
$$CH_3J + AgNO_2 = CH_3 . NO_2 + AgJ.$$

Hierbei entsteht aus Jodmethyl Nitromethan; aus Jodäthyl hingegen Nitroäthan zu etwa gleichen Theilen mit dem Isomeren. Aus den höheren Alkyljodiden entstehen, neben zurücktretenden Mengen Nitroalkyl, überwiegend Salpetrigsäureester. Von diesen sind erstere durch Destillation leicht zu trennen.

2. Ferner bildet sich Nitromethan aus monochloressigsaurem Kali und salpetrigsaurem Kali, durch Austausch von Chlor gegen die Nitrogruppe und Abspaltung von Kohlensäure (*Kolbe*).

Hingegen entstehen Nitroverbindungen nicht resp. nur höchst selten durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe (Unterschied von den Benzolkohlenwasserstoffen).

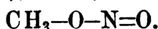
Die **Constitution** der Nitroverbindungen ergiebt sich aus der Thatsache, dass sie nicht verseifbar sind, dass bei ihrer Reduction der Stickstoff nicht abgespalten wird, und letzterer in den hierdurch entstehenden Aminen (s. d.) direct an Kohlenstoff gebunden ist. Daher muss auch in ihnen der *Stickstoff direct an das Alkoholradical*, d. h. an *Kohlenstoff gebunden* sein, so dass ihre Constitutionsformel ist: $R{-}NO_2$; z. B. Nitromethan, $CH_3.NO_2$, d. i. (je nachdem Stickstoff fünf- oder dreiwerthig ist):



$$H_3C{-}N{\lessgtr}^{O}_{O} \quad \text{oder} \quad H_3C{-}N{<}^{O}_{O}.$$

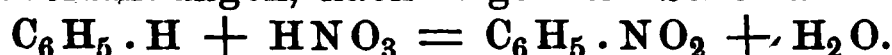
Direct an ein Alkoholradical gebundener Stickstoff wird also durch verseifende Mittel nicht abgespalten.

Da der Stickstoff der isomeren Salpetrigsäureester hingegen bei der Verseifung wie auch bei der Reduction leicht vom Alkoholradical abgelöst, und hierbei Alkohol zurückgebildet wird, so ist jener offenbar *nicht direct* an Kohlenstoff gebunden, sondern durch *Vermittelung* von *Sauerstoff*. Die Salpetrigsäureester erhalten daher die Constitutionsformel $R.O.(NO)$; z. B. Methylnitrit, $CH_3.O.(NO)$, d. i. (bei dreiwerthigem Stickstoff):



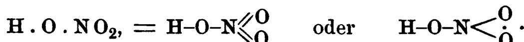
$$CH_3{-}O{-}N{=}O.$$

Hieraus folgt für die **salpetrige Säure** als hypothetisches Hydrat die Formel $H.O.N:O$, als Anhydrid die Formel $(NO)_2O$. Gleichzeitig ergiebt sich hieraus die **Constitution** der **Salpetersäure**. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, C_6H_6, erzeugen mit letzterer Nitroverbindungen, nach folgendem Schema:



$$C_6H_5.H + HNO_3 = C_6H_5.NO_2 + H_2O.$$

Die Salpetersäure enthält also eine Nitrogruppe, an Hydroxyl gebunden, entsprechend der Formel:



$$H.O.NO_2, = H{-}O{-}N{\lessgtr}^{O}_{O} \quad \text{oder} \quad H{-}O{-}N{<}^{O}_{O}.$$

Verhalten. 1. Durch Reductionsmittel, wie Eisen und Essigsäure, Zinn und Salzsäure, entstehen Amine, s. oben.

2. Sind die Nitroverbindungen primär oder secundär, d. h. leiten sie sich von primären oder secundären Alkoholen ab, so dass das die Nitrogruppe bindende Kohlenstoffatom gleichzeitig

noch mit Wasserstoff verbunden ist, so ist in den alsdann vorhandenen Atomgruppen $-CH_2.NO_2$ oder $=CH.NO_2$ der Wasserstoff durch Metalle ersetzbar. Solche Nitroverbindungen besitzen daher den Charakter von *Säuren.*

So entsteht z. B. aus Nitroäthan durch alkoholisches Natron die Verbindung $CH_3.CHNa.NO_2$, aus Nitromethan das Salz $CH_2Na.NO_2$, welches wie ersteres explosive, feine Nadeln bildet.

Anders verhalten sich die Nitroverbindungen tertiärer Alkohole. Da sie an dem die Nitrogruppe bindenden Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff enthalten, so haben sie *keinen Säurecharakter.* Der acidificirende Einfluss der Nitrogruppe erstreckt sich nicht auf Wasserstoffatome, die sich an anderen Kohlenstoffatomen befinden.

Der Wasserstoff in den primären und secundären Nitroderivaten, welcher am gleichen Kohlenstoffatom steht wie die Nitrogruppe, kann auch gegen Brom ersetzt werden. So lange neben diesem Brom und der Nitrogruppe noch Wasserstoff an dem betreffenden Kohlenstoffatom vorhanden ist, besitzt dieser stark sauren Charakter; wird er aber auch gegen Brom ersetzt, so wird die Verbindung neutral; z. B. ist $CH_3.CBr_2.NO_2$, Dibromnitroäthan, neutral.

3. Die primären Nitroverbindungen geben mit concentrirter Salzsäure bei 140^0 Säuren der Essigsäurereihe von gleichem Kohlenstoffgehalte, neben Hydroxylamin.

4. Die Nitroalkyle verhalten sich gegen salpetrige Säure sehr verschieden. Die primären geben damit Nitrolsäuren, die secundären Pseudonitrole, die tertiären reagiren nicht damit. So entsteht aus Nitroäthan, $CH_3-C\begin{smallmatrix}H_2\\NO_2\end{smallmatrix}$, **„Aethylnitrolsäure“,** $CH_3-C\begin{smallmatrix}N.OH\\NO_2\end{smallmatrix}$, eine lichtgelbe Krystalle bildende Säure, deren Alkalisalze intensiv roth gefärbt sind. Analog verhält sich normales Nitropropan. Hingegen giebt secundäres Nitropropan, $(CH_3)_2=CH(NO_2)$, das **„Propylpseudonitrol“**, $(CH_3)_2=C(NO)(NO_2)$ (?), eine weisse, krystallisirte, indifferente, nicht saure Substanz, die geschmolzen oder in Lösung blau gefärbt ist.

Diese Reactionen, welche übrigens nur bei den niedrig-molecularen Alkoholen (bei den primären bis C_8, bei den secundären bis C_5) eintreten, sind geeignet zur Unterscheidung der primären, secundären oder tertiären Natur eines Alkohols (S. 87). Man löst die aus deren Jodiden leicht darstellbaren Nitrokohlenwasserstoffe in Kalilauge, versetzt mit Natriumnitrit, säuert mit Schwefelsäure an, macht wieder alkalisch und beobachtet, ob eine Rothfärbung (primärer Alkohol) oder eine Blaufärbung (secundärer Alkohol) oder gar keine Färbung (tertiärer Alkohol) auftritt.

Anhang zu den Nitroverbindungen.

Chlorpikrin, $CCl_3 . NO_2$, ist eine schwere Flüssigkeit von äusserst stechendem Geruche, und dem Siedepunkt 112⁰, welche aus vielen Kohlenwasserstoffverbindungen bei gleichzeitiger Einwirkung von Salpetersäure und Chlor, Chlorkalk etc., besonders reichlich aus Pikrinsäure und Chlorkalk entsteht.

Auch Di-, Tri- und Tetranitroderivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe existiren, so das **Nitroform**, $CH(NO_2)_3$, eine in ihrer Zusammensetzung dem Chloroform entsprechende gelbe, krystallisirbare Verbindung, und **Tetranitromethan**, $C(NO_2)_4$, weisse Krystalle, unzersetzt siedend.

3. Derivate der untersalpetrigen Säure.

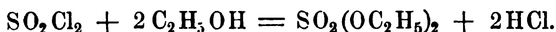
Die untersalpetrige Säure, HNO resp. $H_2N_2O_2$, kann in einen Ester von der Formel $(C_2H_5)_2N_2O_2$, **Diazoäthoxan** (*Zorn*), übergeführt werden, ein schon bei 40^0 explodirendes Oel.

4. Ester von Säuren des Chlors

sind bekannt, z. B. **Unterchlorigsäureäthylester**, $C_2H_5 . O . Cl$, und **Ueberchlorsäureäthylester**, $C_2H_5 . O . ClO_3$. Leicht explodirende Flüssigkeiten. Ersterer entsteht durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Natronlauge und Alkohol, und siedet bei 36^0.

5. Ester der Schwefelsäure.

Die neutralen Ester entstehen: a) aus rauchender Schwefelsäure und Alkohol; b) aus Silbersulfat und Alkyljodid; c) aus Alkoholen und Sulfurylchlorid:



$$SO_2Cl_2 + 2\,C_2H_5OH = SO_2(OC_2H_5)_2 + 2\,HCl.$$

Die sauren Ester der primären Alkohole, „Aetherschwefelsäuren“ genannt, entstehen direct aus den Componenten. Secundäre und tertiäre Alkohole liefern keine Aetherschwefelsäuren.

a) **Schwefelsäureäthylester**, $(C_2H_5)_2SO_4$, ist eine farblose, in Wasser unlösliche, ölige Flüssigkeit von angenehmem, pfeffermünzartigem Geruche. Bei starker Kälte fest. Siedepunkt 208^0.

Leicht verseifbar durch Erwärmen mit Alkohol (Aetherbildung) oder Kochen mit Wasser, nur langsam durch kaltes Wasser.

b) **Aethylschwefelsäure**, $C_2H_5 . SO_4H$, $= C_2H_5 . O . SO_3H$ (1802 *Dabit*), entsteht beim Vermischen von Alkohol und Schwefel-

säure nach der bei Aether gegebenen Gleichung 1), indess nicht quantitativ; es tritt ein Gleichgewichtszustand ein (s. S. 108).

Sie unterscheidet sich von der Schwefelsäure scharf durch die Wasserlöslichkeit ihrer Baryum-, Calcium- und Bleisalze und kann daher von ihr durch Darstellung dieser Salze mittelst Baryumcarbonat etc. leicht getrennt werden. Sie entsteht auch aus Aethylen und Schwefelsäure bei höherer Temperatur. Sie bildet schön krystallisirende Salze, welche oft schon beim Kochen der concentrirten wässerigen Lösung langsam Spaltung in schwefelsaures Salz und Alkohol erleiden, zumal bei Gegenwart überschüssigen Alkalis. Dieselben werden häufig statt Jodäthyl etc. zur Darstellung anderer Aethylverbindungen benutzt.

Die freie Säure wird aus dem Baryumsalze durch die berechnete Menge Schwefelsäure dargestellt und ist eine farblose, ölige, am Glase nicht haftende Flüssigkeit, die langsam schon beim Verdunsten oder Aufbewahren der Lösung, schnell beim Kochen, in Alkohol und Schwefelsäure zerfällt, d. h. verseift wird.

Die **Methyl-, Amyl-** etc. **Verbindungen** sind analog.

6. Derivate der schwefligen Säure (Schwefligsäureester und die isomeren Sulfosäuren).

α. Ester der schwefligen Säure.

a) **Schwefligsäureäthylester,** $SO_3(C_2H_5)_2$, ist eine ätherisch riechende, aus Thionylchlorid, $SOCl_2$, und Alkohol darstellbare Flüssigkeit von Pfeffermünzgeruch, welche durch Wasser schnell verseift wird.

b) **Aethylschweflige Säure,** $SO_3 . H(C_2H_5)$. Ihr sehr unbeständiges Kalisalz wird aus Schwefligsäureäthylester durch partielle Verseifung mittelst eines Molecüls Kalilauge erhalten:



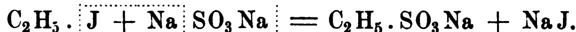
$$SO_3(C_2H_5)_2 + KOH = SO_3K(C_2H_5) + C_2H_5OH.$$

Die freie Säure ist nicht existenzfähig wegen sofortigen Zerfalls in die Componenten, d. i. Verseifung.

Analoge Ester anderer Alkohole sind bekannt.

β. Sulfosäuren (Sulfonsäuren) und ihre Ester.

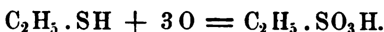
Bildungsweisen. 1. Aus Alkyljodid und schwefligsaurem Natron oder Ammoniak entsteht alkylsulfosaures Salz:



$$C_2H_5 . J + Na\,SO_3Na = C_2H_5 . SO_3Na + NaJ.$$

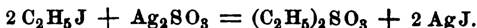
Statt Alkyljodid kann auch alkylschwefelsaures Salz verwendet werden (B. **23**, 908).

2. Durch Oxydation von **Mercaptanen** mit Salpetersäure entstehen Sulfosäuren:



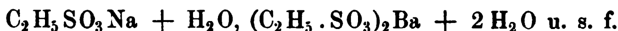
$$C_2H_5 . SH + 3 O = C_2H_5 . SO_3H.$$

3. Sulfosäureester bilden sich bei der Einwirkung von Jodalkyl auf **Silbersulfit**:



$$2 C_2H_5J + Ag_2SO_3 = (C_2H_5)_2SO_3 + 2 AgJ.$$

a) **Aethylsulfosäure**, *Aethansulfosäure*, $C_2H_5 . SO_3H$ (*Löwig* 1839, *H. Kopp* 1840), ist eine starke, in Wasser sehr leicht lösliche, hygroskopische, einbasische Säure, welche von der isomeren äthylschwefligen Säure durch ihre Beständigkeit scharf unterschieden ist, indem sie in wässeriger Lösung und auch beim Kochen mit Alkalien oder Säuren *nicht verseift* wird. Wird durch kochende concentrirte Salpetersäure nicht verändert, auch nicht von freiem Chlor, erst schmelzendes Kali zerlegt sie. Schmeckt stark sauer, hinterher unangenehm. Bildet krystallisirende Salze, z. B. $C_2H_5 . SO_3K + H_2O$, hygroskopisch; ferner:



$$C_2H_5SO_3Na + H_2O, (C_2H_5 . SO_3)_2Ba + 2 H_2O \text{ u. s. f.}$$

Mit Fünffach-Chlorphosphor geben die Sulfosäuren **Chloride**, z. B. die Aethylsulfosäure das **Aethylsulfochlorid**, $C_2H_5SO_2Cl$, eine unzersetzt bei 177° siedende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich mit Wasser wieder zersetzt zu Aethylsulfosäure und Salzsäure. Nascirender Wasserstoff reducirt es zu Mercaptan.

Mit Zinkstaub liefert es das Zinksalz einer eigenthümlichen, in Wasser leicht löslichen, syrupösen Säure, der

Aethylsulfinsäure, $C_2H_5 . SO_2H$, welche durch weitere Reduction ebenfalls Mercaptan giebt. Ihr Natriumsalz, mit Aethylbromid, C_2H_5Br, behandelt, giebt Aethylsulfon. Bildet einen dem letzteren isomeren unbeständigen Ester (s. S. 106).

Die **Methylsulfosäure**, $CH_3 . SO_3H$, wurde von *Kolbe* 1845 aus der Verbindung $CCl_3 . SO_2Cl$, dem **Trichlormethylsulfochlorid**, dargestellt, welches aus der Wechselwirkung von Schwefelkohlenstoff, Chlor und Wasser erhalten worden war. Syrupförmig.

b) **Aethylsulfosäureäthylester**, $C_2H_5 . SO_3 . C_2H_5$, ist isomer dem Schwefligsäureäthylester und als Ester der (beständigen) Aethylsulfosäure nur zur Hälfte verseifbar. Man stellt ihn aus Silbersulfit und Jodäthyl dar. Siedepunkt 213°.

Die Sulfosäureester haben beträchtlich höheren Siedepunkt als die isomeren Schwefligsäureester.

Constitution. Aus der Bildung der Sulfosäuren aus Mercaptanen durch Oxydation, und der (indirecten) Umkehrbarkeit dieser Reaction (s. Aethylsulfinsäure) folgt, dass der *Schwefel* in ihnen *direct an das Alkoholradical* gebunden ist; die Aethylsulfosäure hat daher die Constitution $C_2H_5 . SO_3H$, d. i. wenn man den Schwefel als sechswerthig betrachtet: $\frac{C_2H_5}{HO} > S \lessgtr \frac{O}{O}$.

Hieraus folgt die Constitution des Natriumsulfits zu Na—(SO_3Na), die des hypothetischen Schwefligsäurehydrats zu H—(SO_3H), die der Schwefelsäure zu H—O—(SO_3H).

Die leicht verseifbaren eigentlichen Schwefligsäureester enthalten daher offenbar den Schwefel *nicht direct*, sondern durch Vermittelung von Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden, so dass sich für sie die folgenden Formeln ergeben:

Aethylschweflige Säure: $C_2H_5 . O . SO_2H$;

Schwefligsäureäthylester, $C_2H_5O . SO . O . C_2H_5$ oder $SO(OC_2H_5)_2$.

Verwandt mit der Methylsulfosäure sind:
Methandisulfosäure, $CH_2(SO_3H)_2$ (krystallinisch).
Methantrisulfosäure, $CH(SO_3H)_3$ (desgleichen), u. s. f.

7. Ester von drei- und mehrbasischen Säuren.

Ester der Phosphorsäure: $PO(OR)_3$, $PO(OR)_2(OH)$ und $PO(OR)(OH)_2$ (R = Alkyl), existiren; desgleichen solche der phosphorigen Säure und der unterphosphorigen Säure. Mit jenen der beiden letzteren sind verwandt die Phosphinsäuren etc. (siehe Phosphine).

Auch Ester der Borsäure und Kieselsäure existiren.

8. Alkoholderivate der Cyanwasserstoffsäure. (Nitrile und die isomeren Isonitrile.)

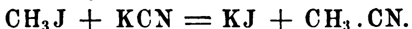
Die Cyanwasserstoffsäure, HCN (s. Cyanverbindungen), liefert durch Austausch ihres Wasserstoffatoms gegen Alkoholradicale zwei Classen von Abkömmlingen, welche man beide nicht als Ester bezeichnen kann, da sie bei Verseifung nicht rückwärts in Alkohol und Blausäure, sondern nach anderer Richtung zerfallen.

α. Cyanide der Alkoholradicale, Nitrile.

Farblose, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten oder feste Körper von nicht unangenehmem ätherischem, schwach lauchartigem

Geruche, leichter als Wasser, und gegen dieses relativ beständig. Die Anfangsglieder sind mit Wasser mischbar, die höheren sind darin unlöslich. Sie sieden ungefähr bei gleicher Temperatur wie die zugehörigen Alkohole.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Jodalkyl mit Cyankalium, oder von alkylschwefelsaurem Kali mit Ferrocyankalium:



$$CH_3J + KCN = KJ + \underset{\text{Methylcyanid}}{CH_3.CN.}$$

2. Aus den einbasischen Säuren, welche ein Atom Kohlenstoff mehr als die nach 1. zu verwendenden Alkohole enthalten, durch Destillation ihrer Ammoniaksalze und Behandlung der zunächst unter Wasserabspaltung gebildeten Verbindungen, der *Säureamide* (s. diese), mit einem wasserentziehenden Mittel, z. B. Phosphorpentoxyd (*Hofmann*), auch Phosphorpentachlorid oder -sulfid; auch wohl direct aus den Ammoniaksalzen der Säuren durch Phosphorpentoxyd:



$$\text{a) } CH_3.COOH + NH_3 = H_2O + \underset{\text{Acetamid}}{CH_3.CO.NH_2;}$$

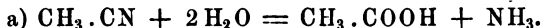


$$\text{b) } CH_3.CO.NH_2 - H_2O = CH_3.CN.$$

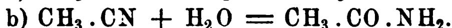
Zufolge dieser Bildungsweise heissen die Körper auch Nitrile der einbasischen Säuren, z. B. $CH_3.CN$ = Methylcyanid = Acetonitril; $C_2H_5.CN$ = Propionitril etc.

3. Die höheren Nitrile ($C > 5$) entstehen aus den Amiden der um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren der Essigsäurereihe, wie aus den gleich viele Kohlenstoffatome enthaltenden primären Aminen, durch Brom und Natronlauge (*Hofmann*). Siehe „Säureamide".

Verhalten. 1. Die Nitrile sind sehr reactionsfähige Körper, welche durch verseifende Mittel: Kochen mit Säuren, mit Alkalien, Ueberhitzen mit Wasser zerfallen in diejenigen Säuren, aus welchen sie auch dargestellt werden, und Ammoniak (die Amide der Säuren können dabei als Zwischenproducte entstehen):



$$\text{a) } CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.COOH + NH_3.$$



$$\text{b) } CH_3.CN + H_2O = CH_3.CO.NH_2.$$

Es ist dies eine *sehr wichtige Reaction*, weil sie von den Alkoholen $C_nH_{2n+1}.OH$ zu den um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren der Essigsäurereihe $C_nH_{2n+1}.COOH$ führt. (*Dumas*, *Malaguti*, *Le Blanc*, sowie *Frankland* und *Kolbe*, 1847).

2. So wie durch Anlagerung von Wasser an Methylcyanid Acetamid, so entsteht durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff Thiacetamid.

3. Durch Addition von Halogenwasserstoff entstehen Amidchloride oder Imidchloride (s. diese); durch die von Ammoniakbasen: Amidine (s. diese). Auch Halogene addiren sich, wodurch leicht zersetzliche Verbindungen entstehen (siehe Säurederivate).

4. Anlagerung von Wasserstoff führt zu Aminen (S. 122):



$$CH_3.CN + 2H_2 = \underset{\text{Aethylamin}}{CH_3.CH_2.NH_2}.$$

5. Durch metallisches Kalium oder durch Salzsäuregas tritt mehrfach Polymerisation ein; so giebt Methylcyanid das Kyanmethin (siehe d.), eine einsäurige, monokline Prismen bildende Base.

Constitution. Siehe bei Isonitrilen.

Acetonitril, $CH_3.CN$, findet sich in den Destillationsproducten der Zuckerschlempe und im Steinkohlentheer. Siedepunkt 82°. Brennbar. Mit Wasser mischbar.

Propionitril, $C_2H_5.CN$, **Butyronitril**, $C_3H_7.CN$, **Valeronitril**, $C_4H_9.CN$, sind angenehm bittermandelartig riechende Flüssigkeiten. **Palmitonitril**, $C_{15}H_{31}.CN$, ist paraffinähnlich.

Auch Cyanverbindungen *ungesättigter* Alkoholradicale existiren, z. B. **Allylcyanid**, $C_3H_5.CN$ (siehe Crotonsäure).

Knallsäure. Durch Erwärmen von Alkohol mit Salpetersäure und salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht das **Knallquecksilber**, $C_2HgN_2O_2$: seidenglänzende Prismen, die durch Erhitzen oder Stoss äusserst heftig explodiren. Dasselbe findet zum Füllen der Zündhütchen, Dynamitpatronen u. s. f. ausgedehnte Verwendung. Concentrirte Salzsäure zersetzt es zu Ameisensäure und Hydroxylamin. Das analoge **Knallsilber** ist noch explosiver. Die freie Knallsäure ist höchst unbeständig.

Knallsäure erscheint nach *Kekulé* als Nitroacetonitril, $CH_2(NO_2).CN$, dessen Wasserstoffatome durch den acidificirenden Einfluss der Nitro- und Cyangruppe gegen Metalle leicht ersetzbar geworden sind. Nach *Divers* soll sie die Constitution $O\!<\!\begin{matrix}N:C.OH\\ N:\dot{C}H\end{matrix}$ besitzen. Vgl. z. B. J. Chem. Soc. 1884, 13, 25. Siehe Nachträge.

β. Isocyanide, Isonitrile oder Carbylamine.

Farblose, in Wasser schwer oder nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten von schwach alkalischer

Reaction, unerträglichem, furchtbarem Geruche und giftigen Eigenschaften, welche etwas niedriger wie die Nitrile sieden.

Bildung. 1. Durch Erhitzen der Jodide der Alkoholradicale mit Cyansilber (*Gautier*), wobei zunächst eine Doppelverbindung mit Cyansilber entsteht:



$$CNAg + C_2H_5J = AgJ + C_2H_5NC.$$

Aethylisocyanid

Mit Cyankalium entstehen nach S. 117 die Nitrile.

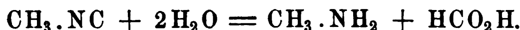
2. Bei der Destillation von alkylschwefelsaurem Kali mit Cyankalium, neben den Nitrilen, in geringer Menge.

3. Aus primären Aminen (siehe diese) bei Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali (*Hofmann* 1869):



$$CH_3.NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = CH_3.NC + 3KCl + 3H_2O.$$

Verhalten. 1. Die Isonitrile sind von den Nitrilen fundamental verschieden durch ihr Verhalten gegen Wasser oder verdünnte Säuren; mit ersterem zerfallen sie beim Ueberhitzen, mit letzteren leicht in der Kälte in Ameisensäure und in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aminbasen, aus welchen sie auch dargestellt werden können:



$$CH_3.NC + 2H_2O = CH_3.NH_2 + HCO_2H.$$

Gegen Alkalien sind sie sehr beständig.

2. Die Isonitrile sind hingegen fähig, Salzsäure, Schwefelwasserstoff etc. zu addiren, wobei andere Verbindungen als aus den Nitrilen entstehen, z. B. mit Salzsäure krystallinische Substanzen, welche von Wasser mit Heftigkeit zersetzt werden in Amine und Ameisensäure.

3. Einzelne Isonitrile gehen beim Erhitzen auf höhere Temperatur in die isomeren Nitrile über.

Methylisocyanid, $CH_3.NC$. Siedepunkt 58°.
Aethylisocyanid, $C_2H_5.NC$. Siedepunkt 82°.

Constitution. Die Constitution der Nitrile folgt aus ihrer engen Beziehung zu den Säuren. Das *Kohlenstoffatom* der Cyangruppe —CN bleibt bei Einwirkung verseifender Mittel an das Alkoholradical gebunden und steht also in *directer Bindung* mit dem *Kohlenstoffatom* desselben. Der *Stickstoff* wird hingegen als Ammoniak abgespalten und ist also *nicht* direct ans Alkoholradical gebunden. Mithin hat Acetonitril die Constitution: $CH_3—C\equiv N$.

Bei den Isonitrilen ist es umgekehrt der *Stickstoff*, welcher, wie aus ihren nahen Beziehungen zu den Aminbasen hervorgeht, *direct* an das *Alkoholradical* gebunden sein muss, da

die Amine aus den Isonitrilen sowohl leicht darstellbar als auch in sie leicht überführbar sind. Das *Kohlenstoffatom* der Cyangruppe hingegen wird bei der Zersetzung durch Säure abgespalten und ist mithin *nicht* direct an den Kohlenstoff des Alkoholradicals gebunden, also nur durch Vermittelung des Stickstoffs. Es ergiebt sich daher die Constitutionsformel der Isonitrile zu R–NC, also wahrscheinlich $R-N\equiv C$, z. B. Methylcarbylamin, $CH_3-N\equiv C$, etc.

Für den gewöhnlichen Gebrauch ist der Unterschied zwischen den beiden Arten von Verbindungen durch die Schreibweisen $CH_3 . CN$ und $CH_3 . NC$ genügend ausgedrückt.

D. Stickstoffbasen der Alkoholradicale.

Durch Einführung von Alkoholradicalen an Stelle von Wasserstoff in das Ammoniak resp. seine Salze entsteht die wichtige Classe der Ammoniakbasen oder Amine und Ammoniumbasen der Alkoholradicale.

Die Amine, welche niedrigere Alkoholradicale enthalten, sind dem Ammoniak ausserordentlich ähnlich und selbst stärker basisch. Sie besitzen ammoniakalischen Geruch, bilden mit flüchtigen Säuren weisse Nebel, vereinigen sich mit Salzsäure (etc.) unter Wärmeentwickelung zu Salzen, und liefern mit Platinchlorid und Chlorgold Doppelsalze. Sie fällen ferner viele Metallsalze; ein Ueberschuss löst die Fällungen oft wieder auf.

Die Anfangsglieder dieser Classe sind brennbare Gase. Die folgenden Glieder sind niedrig siedende Flüssigkeiten, zunächst wie jene in Wasser noch leicht löslich; indess nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffatomgehalt die Löslichkeit in Wasser und die Flüchtigkeit ab. Die höchsten Glieder der Reihe sind geruchlose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Substanzen von hohem Siedepunkte und basischem Charakter.

Alle Aminbasen sind beträchtlich leichter wie Wasser.

Die Ammoniumbasen sind feste, leicht zerfliessliche Basen von dem Kalihydrat äusserst ähnlichen Eigenschaften.

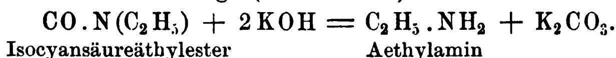
Eintheilung. Man theilt die Stickstoffbasen der Alkoholradicale, je nachdem, ob sie ein, zwei, drei oder vier Alkoholradicale enthalten, ein in *primäre* oder Amidbasen, *secundäre* oder Imidbasen, *tertiäre* oder Nitrilbasen und *quaternäre* Basen; die drei ersteren leiten sich von Ammoniak, NH_3, die letzteren vom hypothetischen Ammoniumhydroxyd, $NH_4 . OH$, ab.

Amine oder Ammoniakbasen			Ammoniumbasen
primäre	secundäre	tertiäre	quaternäre
$NH_2(CH_3)$ Methylamin Gas (S.-P. —6⁰)	$NH(CH_3)_2$ Dimethylamin (S.-P. 7⁰)	$N(CH_3)_3$ Trimethylamin (S.-P. 3⁰)	$N(CH_3)_4J$ Tetramethyl-ammoniumjodid
$NH_2(C_2H_5)$ Aethylamin (S.-P. 19⁰)	$NH(C_2H_5)_2$ Diäthylamin (S.-P. 56⁰)	$N(C_2H_5)_3$ Triäthylamin (S.-P. 89⁰)	$N(C_2H_5)_4OH$ Tetraäthylammo-niumhydroxyd
etc.	etc.	etc.	etc.

Die Alkoholradicale können gesättigte oder ungesättigte sein.

Vorkommen. Einzelne Substanzen dieser Reihe finden sich in der Natur, so das Methylamin und Trimethylamin (s. u.).

Bildungsweisen. 1. Aus *Isocyansäureäthern* (s. d.) durch Behandeln mit Kalilauge (*Würtz* 1848):



$$CO.N(C_2H_5) + 2KOH = C_2H_5.NH_2 + K_2CO_3.$$

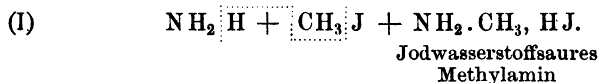
Isocyansäureäthylester — Aethylamin

Diese Bildungsweise führt zu primären Basen.

1ª. Auch die Sulfoisocyansäureäther, die Senföle (s. diese), geben beim Erhitzen mit concentrirten Säuren diese Basen.

2. Durch directe Einführung der Alkoholradicale in das *Ammoniak*, indem man letzteres in concentrirter Lösung mit Jodmethyl, Chloräthyl etc., auch Methylnitrat, erhitzt.

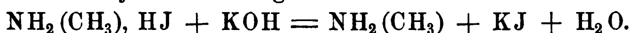
Dabei wird zunächst ein Wasserstoffatom gegen ein Alkoholradical ausgetauscht, und die entstehende Base tritt mit dem gleichzeitig sich bildenden Halogenwasserstoff zu einem Salze zusammen, nach folgendem Schema:



$$\text{(I)} \qquad NH_2H + CH_3J + NH_2.CH_3, HJ.$$

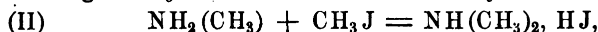
Jodwasserstoffsaures Methylamin

Aus diesem Salze kann durch Destillation mit Kalihydrat das freie Methylamin leicht gewonnen werden:



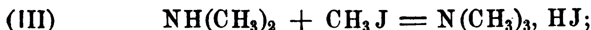
$$NH_2(CH_3), HJ + KOH = NH_2(CH_3) + KJ + H_2O.$$

Das Methylamin kann sich nun aufs Neue mit Jodmethyl vereinigen zu jodwasserstoffsaurem Dimethylamin:



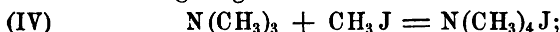
$$\text{(II)} \qquad NH_2(CH_3) + CH_3J = NH(CH_3)_2, HJ,$$

welches wieder mit Kalihydrat die freie Base liefert, die dann zum dritten Male mit Jodmethyl in Reaction treten kann:


(III) $NH(CH_3)_2 + CH_3J = N(CH_3)_3, HJ$;

durch erneute Destillation des entstandenen Productes mit Kalihydrat entsteht schliesslich das freie Trimethylamin.

Das Trimethylamin endlich kann nochmals mit Jodmethyl eine Verbindung eingehen:


(IV) $N(CH_3)_3 + CH_3J = N(CH_3)_4J$;

die so entstehende Substanz, das Tetramethylammoniumjodid, ist nun aber kein Salz einer Aminbase mehr, sondern das einer Ammoniumbase, und wird durch Destillation mit Kalilauge nicht mehr zersetzt.

Durch Verwendung mehrerer ungleicher Alkyljodide statt des Methyljodids gelangt man zu Basen, welche verschiedene Alkoholradicale gleichzeitig enthalten, d. h. zu *„gemischten"* Aminen etc., z. B.: $N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)$ = Methyläthylpropylamin.

Die oben gegebenen Gleichungen (I) bis (IV) verlaufen in Wirklichkeit nicht strenge nach einander, sondern gleichzeitig neben einander. Man erhält daher zunächst ein Gemisch aller drei zu erwartenden Aminbasen. Man trennt dieselben, da fractionirte Destillation nicht zum Ziele führt, indem man ihr verschiedenes Verhalten gegen Oxaläther, $C_2O_2(OC_2H_5)_2$ (s. d.), benutzt.

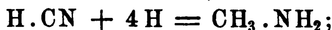
Methylamin erzeugt mit demselben wesentlich: 1) Dimethyloxamid, $C_2O_2(NH.CH_3)_2$ (fest), neben etwas 2) Monomethyloxaminsäureester, $C_2O_2(OC_2H_5)(NH.CH_3)$ (flüssig); Dimethylamin hingegen 3) Dimethyloxaminsäureäthylester, $C_2O_2(OC_2H_5)N(CH_3)_2$ (flüssig). Trimethylamin wirkt auf Oxaläther nicht ein. Beim Erwärmen des Reactionsproductes auf dem Wasserbade destillirt letztere Base allein ab; die zurückbleibenden Verbindungen werden getrennt (s. B. **3**, 776; **8**, 760) und einzeln durch Destillation mit Kali zerlegt, wobei 1) und 2) Methylamin, 3) Dimethylamin liefert.

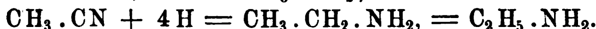
Eine andere Trennung der drei Classen von Aminen beruht auf ihrem Verhalten gegen *Benzolsulfochlorid* (s. d.; B. **23**, 2962).

3. Die *Nitroverbindungen* liefern bei der Reduction primäre Amidoverbindungen (s. S. 111), z. B.:


$$CH_3.NO_2 + 6H = CH_3.NH_2 + 2H_2O.$$

4. Durch Behandeln der *Nitrile* und auch der *Blausäure* mit nascirendem Wasserstoff (S. 118; *Mendius*, 1862):


$$H.CN + 4H = CH_3.NH_2;$$

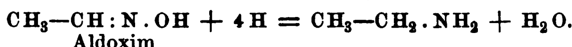

$$CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2, = C_2H_5.NH_2.$$

4a. Die Isonitrile zersetzen sich mit Salzsäure unter Bildung der primären Aminbasen, aus denen sie auch entstehen (Seite 119).

5. Primäre Amine ($C < 6$) stellt man nach *Hofmann* durch Einwirkung von Brom und Natronlauge auf die *Amide*

der um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren dar (siehe Amide).

6. Aus den Aldehyden und Ketonen. Die *Oxime* (S. 143) resp. die *Hydrazone* (S. 143 und 151) dieser Verbindungen sind reducirbar zu primären Aminen (*H. Goldschmidt; J. Tafel*), z. B.:



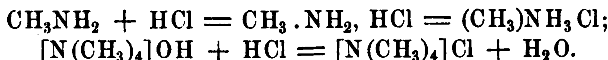
$$\underset{\text{Aldoxim}}{CH_3{-}CH:N.OH} + 4H = CH_3{-}CH_2.NH_2 + H_2O.$$

Isomerien. Unter den Aminbasen existiren zahlreiche Isomerien, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	C_2H_7N	C_3H_9N	$C_4H_{11}N$
Isomere:	$NH_2(C_2H_5)$ $NH(CH_3)_2$	$NH_2(C_3H_7)$ $NH(CH_3)(C_2H_5)$ $N(CH_3)_3$	$NH_2(C_4H_9)$ $NH(CH_3)(C_3H_7)$ und $NH(C_2H_5)_2$ $N(CH_3)_2(C_2H_5)$.

Diese Art der Isomerie ist gleicher Art wie jene der Aether (S. 102), nämlich Metamerie. Ausserdem können von (C_3H_7) an noch die Isomerien der Alkoholradicale in Erscheinung treten. Es können der Theorie nach ebenso viel Amine C_n als Alkohole C_{n+1} existiren.

Verhalten. 1. Allgemeines Verhalten s. o. Bei der Salzbildung verhalten sich die Amine genau wie Ammoniak; die Ammoniumbasen wie Kalihydrat:

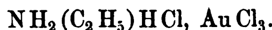


$$CH_3NH_2 + HCl = CH_3.NH_2, HCl = (CH_3)NH_3Cl;$$
$$[N(CH_3)_4]OH + HCl = [N(CH_3)_4]Cl + H_2O.$$

Die entstehenden Salze sind weisse, krystallinische, leicht in Wasser lösliche, oft zerfliessliche Verbindungen. Die salzsauren Salze treten mit Platinchlorid zu meist krystallisirten Platindoppelverbindungen zusammen, welche dem Ammoniumplatinchlorid, $2NH_4Cl, PtCl_4$, analog zusammengesetzt sind; also z. B.:

$2NH_2[CH_3], HCl + PtCl_4$, salzsaures Methylaminplatinchlorid.

Aehnliches gilt für die Chlorgold-doppelsalze, z. B.:



$$NH_2(C_2H_5)HCl, AuCl_3.$$

2. Durch verseifende Mittel, wie Alkalien, Säuren, werden die Stickstoffbasen der Alkoholradicale *nicht verändert*, auch schwer durch oxydirende Mittel (s. B. 8, 1237).

3. Die Unterscheidung zwischen den verschiedenen Classen der Aminbasen beruht darauf, dass in den primären Basen noch

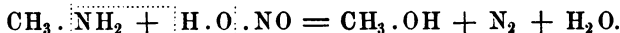
zwei, in den secundären noch ein Wasserstoffatom, in den tertiären keines mehr *durch Alkoholradical ersetzbar* ist. An Stelle des Wasserstoffs können auch Säureradicale, z. B. Acetyl, C_2H_3O (s. Säureamide), eingeführt werden, in die primären zweimal, in die secundären einmal, in die tertiären nicht. Die derart aus isomeren Aminen entstehenden Producte sind durch die Analyse von einander zu unterscheiden. So giebt Propylamin mit Jodmethyl die Base $C_3H_7N(CH_3)_2 = C_5H_{13}N$; das isomere Methyläthylamin die Base $(CH_3)(C_2H_5)N(CH_3) = C_4H_{11}N$; das gleichfalls isomere Trimethylamin endlich, $(CH_3)_3N = C_3H_9N$, bleibt unverändert.

Die primären Basen unterscheiden sich von den anderen weiter durch ihr Verhalten gegen Chloroform, Schwefelkohlenstoff und salpetrige Säure.

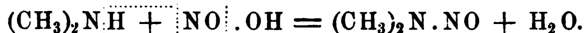
4. Mit Chloroform und alkoholischem Kali reagiren nur die primären Basen unter Bildung von Isonitrilen (S. 119).

5. Mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung erwärmt, reagiren nur die primären und secundären Basen unter Bildung von Dithiocarbaminsäurederivaten (s. d.); nur die primären können dann in Senföle (s. d.) übergeführt werden.

6. Salpetrige Säure wirkt auf die primären Basen unter Rückbildung der Alkohole, z. B.:


$$CH_3.NH_2 + H.O.NO = CH_3.OH + N_2 + H_2O.$$

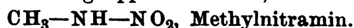
Secundäre Basen hingegen liefern mit salpetriger Säure Nitrosoverbindungen, z. B. „Dimethylnitrosamin“:


$$(CH_3)_2NH + NO.OH = (CH_3)_2N.NO + H_2O.$$

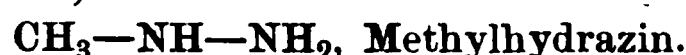
Diese „Nitrosamine“ sind neutrale, unzersetzt siedende, gelblich gefärbte Flüssigkeiten von gewürzigem Geruch (*Geuther*). Sie regeneriren bei der Behandlung mit starken Reductionsmitteln die secundären Basen, auch beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure. Hingegen können sie durch schwache Reductionsmittel in Hydrazine (S. 127) umgewandelt werden. Sie leisten zur Reinigung der secundären Basen oft vortreffliche Dienste.

Auf tertiäre Amine wirkt salpetrige Säure nicht ein.

6a. Durch indirecte Einwirkung von Salpetersäure (B. 22, Ref. 295) entstehen *Nitramine*, d. i. Amine, in welchen ein Amidwasserstoffatom durch die Nitrogruppe ersetzt ist, z. B.:

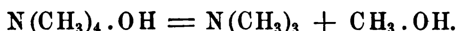

$CH_3—NH—NO_2$, Methylnitramin.

Desgleichen entstehen durch indirecte Einführung einer Amidgruppe die *Hydrazine* (S. 127):



$CH_3—NH—NH_2$, Methylhydrazin.

7. Während die Aminbasen aus ihren Salzen durch Alkalien in Freiheit gesetzt werden, sind aus den quaternären Salzen durch Kalihydrat die freien Basen nicht darstellbar, weil letztere so stark, wenn nicht stärker basisch als Kalihydrat sind. Hingegen verhalten sich jene Salze wie halogenwasserstoffsaure, z. B. gegen Silbernitrat. Die zugehörigen Basen, z. B. $N(CH_3)_4OH$, können aus ihnen durch feuchtes Silberoxyd abgeschieden werden. Dieselben sind dem Kalihydrat ausserordentlich ähnlich. Sie können nicht unzersetzt destillirt werden, sondern zerfallen bei der Destillation unter Rückbildung der tertiären Base, wobei die Tetramethylbase ausserdem Methylalkohol, die homologen Basen Olefin und Wasser bilden:



$$N(CH_3)_4.OH = N(CH_3)_3 + CH_3.OH.$$

Sie sind von grossem Interesse für die Erkenntniss der Valenz des Stickstoffs, indem sie schwerer durch dreiwerthigen als durch fünfwerthigen Stickstoff zu erklären sind (vergl. Trimethylsulfinhydroxyd). Zu Gunsten der Fünfwerthigkeit des Stickstoffs in ihnen spricht auch die Thatsache, dass die Salze: $N(CH_3)_2(C_2H_5) + C_2H_5Cl$ und $N(CH_3)(C_2H_5)_2 + CH_3Cl$ identisch sind (*V. Meyer* u. *Lecco*).

8. Die quaternären Jodide spalten sich beim Erhitzen rückwärts in tertiäre Base und Jodalkyl. Sie vereinigen sich mit zwei oder vier Atomen Brom oder Jod zu *Tri-* und *Pentabromiden*, *-jodiden*, z. B. $N(CH_3)_4J.J_4$ (dunkle Nadeln); $N(C_2H_5)_4J.J_2$ (lasurblaue Nadeln). Dieselben sind als additionelle Verbindungen aufzufassen, da sie ihr überschüssiges Halogen leicht wieder verlieren.

Auch Hepta- und Enneajodide existiren.

Methylamin, CH_3NH_2. *Vorkommen* in Mercurialis perennis und annua („Mercurialin"); im Knochendestillat, im Holzdestillat, in der Häringslake. *Entsteht* bei manchen Zersetzungen organischer Verbindungen, z. B. aus Alkaloiden, aus Caffeïn durch Kochen mit Barythydrat; aus salzsaurem Trimethylamin durch Erhitzen.

Am leichtesten ist es *darstellbar* aus Acetamid, Brom und Natronlauge (B. 18, 2737). Es ist ein dem Ammoniak sehr ähnliches Gas, aber stärker basisch und in Wasser leichter löslich;

sein Geruch ist zugleich ammoniakalisch und etwas fischartig. Unter — 6° flüssig. Es brennt mit gelblicher Flamme. In wässeriger Lösung fällt es wie Ammoniak viele Metallsalze und löst oft die entstandenen Hydroxyde wieder auf.

Löst zum Unterschiede von Ammoniak Nickel- und Kobalthydroxyd nicht.

Das salzsaure Salz, $NH_2(CH_3), HCl$, bildet grosse, irisirende Blätter, ist sehr zerfliesslich und in Alkohol leicht löslich; das Platinsalz bildet goldgelbe Schuppen oder hexagonale Tafeln. Das Sulfat bildet mit $Al_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$ einen Alaun. Auch ein Carbonat existirt.

Methylnitramin, $CH_3—NH—NO_2$, ist aus Methylurethan dargestellt worden (B. 22, Ref. 295). Fest, Sm.-P. 38°. Hat sauren Charakter, indem das Imidwasserstoffatom gegen Kalium, Ammonium etc. ersetzt werden kann.

Dimethylamin, $(CH_3)_2NH$. *Vorkommen* Im Peruguano, im Holzessig. *Entsteht* auch bei der Zersetzung des Nitrosodimethylanilins (s. d.) durch Natronlauge. Gas, unter + 7° flüssig.

Trimethylamin, $(CH_3)_3N$. In der *Natur* ziemlich verbreitet: in Chenopodium vulvaria, in Arnica montana, in den Blüthen von Crataegus oxyacantha, des Birnbaumes etc.; ferner in der Häringslake (*Wertheim*).

Entsteht als Zersetzungsproduct des Betaïns der Runkelrübe, daher bei der Destillation der Schlempe, neben Ammoniak, Dimethylamin etc., Methylalkohol, Acetonitril.

Ammoniakalisch und durchdringend fischartig riechendes Gas, unter + 3° flüssig.

Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J$, entsteht in grosser Menge direct aus Ammoniak und Jodäthyl. Weisse Nadeln oder grosse Prismen von bitterem Geschmack.

Tetramethylammoniumhydroxyd, $N(CH_3)_4OH$. Feine, leicht zerfliessliche Nadeln. Bildet viele (giftige) Salze, z. B. auch Platindoppelsalz, Sulfid und Polysulfid, Cyanid etc.

Aethylamin, $C_2H_5NH_2$. Zur Darstellung nach *Hofmann* dient das rohe Aethylchlorid, ein Nebenproduct der Chloraldarstellung. Bei + 19° siedende Flüssigkeit, stärker als Ammoniak, von stark ammoniakalischem Geruch und ätzendem Geschmack. Mit Wasser ist es unter Wärmeentwickelung in jedem Verhältniss mischbar. Angezündet verbrennt es mit gelber Flamme.

Löst Thonerde, nicht Eisenoxydhydrat, schwer Kupferoxydhydrat, nicht Cadmiumoxydhydrat.

Aethylstickstoffchlorid, $C_2H_5 . NCl_2$, aus der vorigen Verbindung durch Chlorkalk erhalten; gelbes, höchst stechend riechendes Oel.

Diäthylamin, $(C_2H_5)_2NH$. Siedepunkt 56°. Löst Zinkoxydhydrat nicht.

Triäthylamin, $(C_2H_5)_3N$. In Wasser nur wenig lösliche, ölige, stark alkalische Flüssigkeit vom Siedepunkt 89°. Die mit Metallsalzen erzeugten Niederschläge sind im Ueberschuss des Fällungsmittels meist unlöslich.

N.-Propylamin, $C_3H_7 . NH_2$. Siedepunkt 49°.

Iso-Propylamin, $C_3H_7 . NH_2$. Siedepunkt 31,5°.

Methyläthylamin, $(C_2H_5)NH(CH_3)$. Siedepunkt 34 bis 35°.

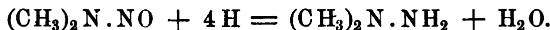
Vinylamin, $(C_2H_3)NH_2$. Leicht zersetzliche Base.

Hexadecylamin, $(C_{16}H_{33})NH_2$. Blätterig krystallinische, paraffinähnliche Base ohne Geruch, vom Schmelzpunkt 45°.

Tricetylamin, $(C_{16}H_{33})_3N$. Feste Masse.

Anhang: Hydrazine.

Als Hydrazine bezeichnet man nach *E. Fischer* (Ann. **190**, 67; **199**, 281, 294) eine Reihe eigenthümlicher, meist flüssiger, den Aminen sehr ähnlicher Basen, welche zwei Atome Stickstoff im Molecül enthalten und sich vom „*Diamid*" oder „*Hydrazin*", $H_2N—NH_2$ (*Curtius* und *Jay*, J. pr. Ch. (2), **39**, 27), ableiten. Von den Aminen unterscheiden sie sich besonders durch ihre Fähigkeit, alkalische Kupferoxydlösung (*Fehling*'sche Lösung), meist schon in der Kälte, zu reduciren, und durch ihre geringe Resistenz gegen oxydirende Mittel. Gegen Reductionsmittel sind sie indess sehr beständig. Sie entstehen z. B. durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf die Nitrosamine (S. 124; weiteres s. u.):



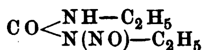
$$(CH_3)_2N . NO + 4H = (CH_3)_2N . NH_2 + H_2O.$$

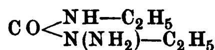
Je nachdem an einem Stickstoffatom des Diamids ein oder beide Wasserstoffatome gegen Alkoholradicale [R] ersetzt sind, unterscheidet man primäre Hydrazine, $R—NH—NH_2$, und secundäre, $R_2=N—NH_2$.

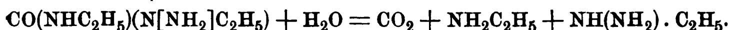
Methylhydrazin, $CH_3—NH—NH_2$. Relativ leicht darstellbar (A. **253**, 5). Aeusserst hygroskopische Flüssigkeit, raucht an der Luft, riecht ähnlich wie Methylamin. S.-P. 87°.

Aethylhydrazin, $C_2H_5—NH—NH_2$. Behandelt man Diäthylharnstoff (s. d.) mit salpetriger Säure, so entsteht eine Nitrosoverbindung, welche durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in das sogenannte „Diäthylsemicarbazid" verwandelt wird. Letzteres zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Kohlensäure, Aethylamin und Aethylhydrazin:


Diäthylharnstoff


Nitrosoverbindung


Diäthylsemicarbazid;


$$CO(NHC_2H_5)(N[NH_2]C_2H_5) + H_2O = CO_2 + NH_2C_2H_5 + NH(NH_2).C_2H_5.$$

Das Aethylhydrazin ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit von ätherischem und schwach ammoniakalischem Geruch, die bei 100^0 siedet. Ist sehr hygroskopisch; bildet an feuchter Luft weisse Nebel; ist in Wasser und Alkohol unter Wärmeentwickelung löslich und wirkt ätzend auf Kork und Kautschuk.

Diäthylhydrazin, $(C_2H_5)_2N—NH_2$, entsteht aus Diäthylnitrosamin (s. o.). Es ist dem Aethylhydrazin sehr ähnlich.

Quecksilberoxyd oxydirt es zu

Tetraäthyltetrazon, $(C_2H_5)_2{=}N—N{=}N—N{=}(C_2H_5)_2$, einem farblosen, mit Wasserdämpfen flüchtigen, stark basischen Oel.

Verhalten der Hydrazine gegen *Aldehyde* und *Ketone*; s. d.

Die **Constitution** der Hydrazine ergiebt sich aus ihren Bildungsweisen. Da z. B. im Diäthylnitrosamin, $(C_2H_5)_2N—NO$, die Nitrosogruppe wegen ihrer leichten Abspaltbarkeit (S. 124) nicht an den Kohlenstoff, sondern nur an den Stickstoff des Amins gebunden sein kann, so hat man die gleiche Atomverbindung für das durch Reduction entstehende Hydrazin anzunehmen.

Durch symmetrischen Ersatz je eines Wasserstoffatoms im „Diamid" entstehen die *Hydrazoverbindungen*, R—NH—NH—R (siehe aromatische Hydrazoverbindungen).

E. Phosphor-, Arsen- etc. Verbindungen.

1. Phosphorverbindungen der Alkoholradicale.

Wie vom Ammoniak, so leiten sich vom Phosphorwasserstoff durch Eintritt von Alkoholradicalen an Stelle von Wasserstoff Verbindungen ab: die primären, secundären und tertiären Phosphine, zu welchen gerade wie bei den Aminen quaternäre Verbindungen, Phosphoniumbasen, hinzutreten. Die ersteren sind den Aminen in der Zusammensetzung und einigen Eigenschaften ganz entsprechend, z. B. auch *nicht verseifbar*; von ihnen aber dadurch unterschieden, dass sie

1) dem kaum mehr basischen Charakter des Phosphorwasserstoffs entsprechend, theilweise nur schwache Basen sind, die nicht auf Lackmus wirken.

Die Salze des Monäthylphosphins zersetzen sich mit Wasser, nicht aber die Salze der secundären und tertiären Verbindungen, dem entsprechend, dass die Alkoholradicale von schwach basificirender Wirkung sind.

2) die Leichtentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffs widerspiegeln und demgemäss sich an der Luft sehr energisch oxydiren und leicht von selbst entzünden;

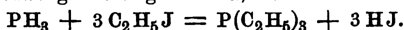
3) bei vorsichtiger Sauerstoffzufuhr zu Säuren oder Oxyden, welche sich von der Phosphorsäure ableiten, oxydirt werden, und sich auch zum Theil mit Schwefel oder Halogen verbinden.

Sie besitzen, entsprechend dem unangenehmen Geruch des Phosphorwasserstoffs, einen äusserst starken betäubenden Geruch; das Aethylphosphin z. B. hat einen wahrhaft bewältigenden Geruch, und erzeugt auf der Zunge und bis tief in den Schlund hinab einen intensiv bitteren Geschmack.

Uebersicht.

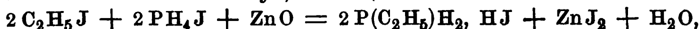
Phosphine			Phosphoniumbas.
primäre	secundäre	tertiäre	quaternäre
$(CH_3)PH_2$ Methyl-phosphin	$(CH_3)_2PH$ Dimethyl-phosphin	$(CH_3)_3P$ Trimethyl-phosphin	$(CH_3)_4PJ$ und $(CH_3)_4P.OH$ Tetramethyl-phosphonium-hydroxyd
Gas, Siedep. —14°	Flüss., Siedep. 25°	Flüss., Siedep. 41°	
selbstentzündlich		rauchend	
liefern durch Oxydation			kaliähnlich:
mit rauchender Salpetersäure		an der Luft	giebt beim Erhitzen CH_4 und
$(CH_3)PO(OH)_2$ Methyl-phosphosäure	$(CH_3)_2PO(OH)$ Dimethyl-phosphinsäure	$(CH_3)_3PO$ Trimethyl-phosphinoxyd	←
paraffinähnlich		zerfl. Nadeln	
Schmelzp. 105°	Schmelzp. 76°	Schmelzp. 240°	

Bildung. 1) Die tertiären Phosphine entstehen direct aus Phosphorwasserstoff und Alkyljodid, neben quaternären Verbindungen, analog Bildungsweise 2) der Amine:



$$PH_3 + 3\,C_2H_5J = P(C_2H_5)_3 + 3\,HJ.$$

2) Primäre und secundäre Phosphine bilden sich hingegen nach *A. W. Hofmann* (1871) aus Jodphosphonium und Alkyljodiden beim Erhitzen mit Zinkoxyd, z. B.:



$$2\,C_2H_5J + 2\,PH_4J + ZnO = 2\,P(C_2H_5)H_2,\ HJ + ZnJ_2 + H_2O,$$

und können von einander getrennt werden durch die (S. 129) erwähnte Zersetzlichkeit der Salze der primären Phosphine durch Wasser.

3) Ferner entstehen die tertiären Phosphine (nach *Thénard* 1846, erste Beobachtung) aus Phosphorcalcium und Alkyljodid;

4) aus Phosphortrichlorid und Zinkmethyl.

5) Die Phosphoniumverbindungen entstehen durch Vereinigung von tertiären Verbindungen mit Halogenalkyl, und sind den Ammoniumverbindungen sehr ähnlich.

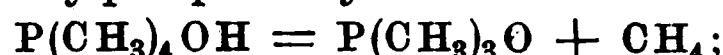
Methylphosphin, $CH_3 . PH_2$ (*Hofmann*), ist ein in Alkohol und Aether leicht lösliches, neutral reagirendes, selbst entzündliches Gas von furchtbarem Geruch.

Trimethylphosphin, $P(CH_3)_3$, geht an der Luft über in

Trimethylphosphinoxyd, $P(CH_3)_3O$ (siehe obige Tabelle), das unzersetzt destillirt und von sehr beständigem Charakter ist.

Mit Schwefel bildet das Phosphin ein dem Oxyd analoges Sulfid, mit zwei Atomen Chlor ein Dichlorid, $P(CH_3)_3Cl_2$; mit Schwefelkohlenstoff verbindet es sich zu einer in charakteristisch rothen Blättchen krystallisirenden Verbindung (empfindliche Reaction; *Hofmann*).

Tetramethylphosphoniumhydroxyd, $P(CH_3)_4OH$. Im Gegensatz zum entsprechenden Ammoniumhydroxyd zersetzt es sich beim Erhitzen in Trimethylphosphinoxyd und Methan:



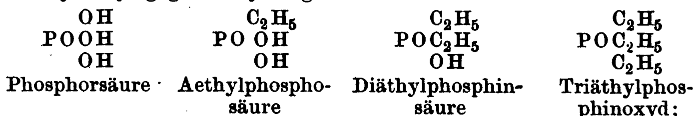
$$P(CH_3)_4OH = P(CH_3)_3O + CH_4;$$

desgleichen die Tetraäthylverbindung unter Bildung von Aethan etc.

Das **Triäthylphosphin,** $P(C_2H_5)_3$, besitzt keine alkalische Reaction; es riecht in concentrirtem Zustande betäubend, in verdünntem sehr angenehm hyacinthenähnlich.

Die Tendenz des Phosphors, in fünfwerthigen Zustand überzugehen, äussert sich bei diesen Verbindungen in charakteristischer Weise. — Die Gruppe $P(CH_3)_4$ ist ein stark positives, einwerthiges, die Gruppe $P(CH_3)_3$ ein stark positives, zweiwerthiges Radical; erstere ist mit den Alkalimetallen, letztere mit dem Calciummetall vergleichbar. Der Metalloidcharakter des Phosphors geht also durch Hinzutreten der Alkylgruppen in einen mehr metallischen Charakter über.

Die besprochenen Phosphosäuren, Phosphinsäuren und Phosphinoxyde können von der Phosphorsäure durch Austausch von Hydroxyl gegen Alkyl abgeleitet werden:



Phosphorsäure	Aethylphosphosäure	Diäthylphosphinsäure	Triäthylphosphinoxyd;
OH	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5
POOH	PO OH	POC_2H_5	POC_2H_5
OH	OH	OH	C_2H_5

die ersteren lassen sich auch als Alkoholabkömmlinge der phosphorigen resp. unterphosphorigen Säure auffassen, aber nicht als deren Ester, da sie nicht verseifbar sind.

2. Arsenverbindungen der Alkoholradicale.

Entsprechend der Aehnlichkeit des Arsens mit Phosphor und Stickstoff leiten sich auch vom Arsen Alkoholradicalverbindungen ab. Jedoch unterscheiden sich dieselben, im Einklang mit dem schon mehr metallischen Charakter des Arsens, von den vorigen Verbindungen dadurch, dass das Arsen neben Alkoholradicalen keinen Wasserstoff, sondern nur electronegative Elemente, wie Chlor und Sauerstoff, zu binden vermag. Analoga des Monomethylamins und Dimethylamins existiren also nicht, wohl aber das Trimethylarsin, welches dem Trimethylamin und -phosphin analog ist. Als primäre und secundäre Verbindungen treten auf: Monomethylarsendichlorid, $CH_3{-}AsCl_2$, Dimethylarsenchlorid, $(CH_3)_2{=}AsCl$, und analoge Substanzen.

	Typus	Arsine			Arsoniumbasen
		primäre	secundäre	tertiäre	quaternäre
I.	$AsCl_3$	$AsCl_2(CH_3)$ Methylarsen-dichlorid Flüss., S.-P. 133^0	$AsCl(CH_3)_2$ Kakodylchlorid Flüss., S.-P. 100^0	$As(CH_3)_3$ Trimethylarsin Flüss., S.-P. 70^0	$As(CH_3)_4 . OH$ Tetramethyl-arsenhydroxyd, kaliähnlich; $As(CH_3)_4J$ Tafeln; $AsCl(CH_3)_4$ Tetramethyl-arsenchlorid
		Chloradditionsproducte:			
II.	$AsCl_5$	$AsCl_4(CH_3)$ Methylarsen-tetrachlorid	$AsCl_3(CH_3)_2$ Kakodyltri-chlorid	$AsCl_2(CH_3)_3$ Trimethyl-arsendichlorid	
		Entsprechende Oxyde:			
III.	As_2O_3	$As(CH_3)O$ Methylarsen-oxyd Prism., Sm.-P. 95^0	$[As(CH_3)_2]_2O$ Kakodyloxyd Flüss., S.-P. 150^0		
IV.	$AsO(OH)_3$	$(CH_3)AsO(OH)_2$ Methylarsin-säure Tafeln	$(CH_3)_2AsO(OH)$ Kakodylsäure Prismen, Sm.-P. 200^0	$(CH_3)_3AsO$ Trimethyl-arsinoxyd Krystalle	

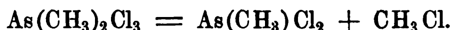
Diese Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten von betäubendem Geruch und zum Theil unerträglich reizender Wirkung auf die Schleimhäute. Sie besitzen keine basischen Eigenschaften. Ausser ihnen existiren noch quaternäre Verbin-

dungen, welche den quaternären Phosphoniumverbindungen völlig analog sind.

Das Halogen der Chlorverbindungen ist leicht gegen die äquivalente Menge Sauerstoff austauschbar. So entsprechen den chlorhaltigen Verbindungen der Reihe I der Uebersichtstabelle die Oxyde der Reihe III. Dieselben sind flüssige oder feste, betäubend riechende Substanzen, welche sich wie basische Oxyde verhalten; sie gehen durch Salzsäure wieder in die Chloride der Reihe I über.

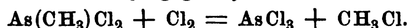
Auch hier tritt sehr ausgesprochen die Neigung des Arsens hervor, aus dem (scheinbar) dreiwerthigen in den fünfwerthigen Zustand überzugehen. Die obigen Chloride und das Trimethylarsin vereinigen sich alle mit zwei Chloratomen zu Verbindungen des Typus AsX_5 (s. Uebersicht, II. Reihe). Die obigen Sauerstoffverbindungen des Typus AsX_3 (Reihe III), sowie das Trimethylarsin sind desgleichen oxydirbar zu dem um ein Sauerstoffatom (oder zwei OH) reicheren Verbindungen, Säuren oder Oxyden, der Reihe IV [z. B. das Kakodyloxyd, $(R_2As)_2O$, zu Kakodylsäure, $R_2As.OOH$], welche auch aus den Chloriden der Reihe II durch Austausch von Halogen gegen Sauerstoff resp. Hydroxyl entstehen. Solche Producte sind dann völlig analog den oben besprochenen Phosphosäuren, Phosphinsäuren und Phosphinoxyden.

Die Verbindungen $As(CH_3)_xCl_{5-x}$ des Typus AsX_5 (Reihe II) zerfallen (*Baeyer*) alle beim Erhitzen unter Abspaltung von Chlormethyl und liefern so Verbindungen $As(CH_3)_{x-1}Cl_{4-x}$ (Typus AsX_3), z. B.:



$$As(CH_3)_2Cl_3 = As(CH_3)Cl_2 + CH_3Cl.$$

Die Abspaltung des Chlormethys findet um so leichter statt, je weniger Methylgruppen im Molecül vorhanden sind, so dass $As(CH_3)_3Cl_2$ bei stärkerem Erhitzen, $As(CH_3)_2Cl_3$ bei 50^0, $As(CH_3)Cl_4$ schon bei 0^0 zerfällt. Lässt man daher Chlor auf $As(CH_3)Cl_2$ bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so präsentirt sich die Reaction als directer Austausch von Alkyl gegen Chlor:



$$As(CH_3)Cl_2 + Cl_2 = AsCl_3 + CH_3Cl.$$

Will man Arsen für ein dreiwerthiges Element halten, so kann man für diese Ansicht eine Stütze darin finden, dass $AsCl_5$ nicht und auch $As(CH_3)_5$ nicht sicher existiren; man fasst dann die Verbindungen des Typus AsX_5 auf als moleculare Verbindungen von $AsX_3 + Cl_2$. Die Anlagerung des Chlormolecüls wäre dann durch die latente

Affinität des Chlors zum Arsen und zum Alkoholradical bedingt, welche in der That bei höherer Temperatur in der Abspaltung von Chloralkyl ihren Ausdruck findet.

Interessant ist die Existenz des isolirten Radicals $-As(CH_3)_2$, des Kakodyls, welches wie das freie „Methyl" (Aethan) die verdoppelte Formel $As_2(CH_3)_4$ („Di-arsendimethyl") zeigt.

A. Tertiäre Arsine.

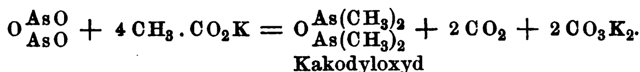
Bildungsweisen: 1. Aus Arsennatrium und Alkyljodid (*Cahours* und *Riche*): $AsNa_3 + 3\,C_2H_5J = As(C_2H_5)_3 + 3\,NaJ$.

2. Aus Zinkalkyl und Arsentrichlorid (*Hofmann*).

Arsentrimethyl, $As(CH_3)_3$, und **Arsentriäthyl,** $As(C_2H_5)_3$, sind in Wasser schwer lösliche Flüssigkeiten. Sie rauchen an der Luft und gehen dabei unter Erhitzen in **Trimethyl(äthyl)arsinoxyd** über.

B. Secundäre Arsine.

Man *erhält* die secundären Verbindungen durch Destilliren von essigsaurem Kali mit Arsentrioxyd (*Cadet* 1760):



$$O\genfrac{}{}{0pt}{}{AsO}{AsO} + 4\,CH_3.CO_2K = O\genfrac{}{}{0pt}{}{As(CH_3)_2}{As(CH_3)_2} + 2\,CO_2 + 2\,CO_3K_2.$$

Kakodyloxyd

Das so erhaltene Destillat von Kakodyloxyd und Kakodyl, „Alkarsin" genannt, raucht an der Luft und ist selbstentzündlich (*Cadet's* „rauchende arsenikalische Flüssigkeit"). Hieraus erhält man (*Bunsen* 1838) durch Salzsäure Kakodylchlorid, daraus mit Kalilauge das reine

Kakodyloxyd, eine betäubend riechende, Uebelkeit erregende, die Nasenschleimhaut unerträglich reizende, unzersetzt siedende Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich und von neutraler Reaction ist. Es bildet mit Säuren Salze, z. B. mit Salzsäure das **Kakodylchlorid:**



$$[(CH_3)_2As]_2O + 2\,HCl = 2\,(CH_3)_2As.Cl + H_2O.$$

Letzteres ist eine noch betäubender riechende und unerträglicher wirkende Flüssigkeit, deren Dampf selbstentzündlich ist. Beim Erhitzen mit Zinkspänen in einer Kohlensäure-Atmosphäre liefert es das freie

Kakodyl (von κακώδης, „stinkend"), eine farblose, bewegliche, in Wasser unlösliche, unzersetzt bei 170⁰ siedende

Flüssigkeit von furchtbar widrigem und Erbrechen bewirkendem Geruch. An der Luft ist es so entzündlich wie Phosphordampf, und bildet bei langsamem Zutritt derselben das Oxyd, wie es sich auch direct mit Chlor, Schwefel etc. verbindet. Das Kakodyl spielt also bis in die kleinsten Einzelheiten die Rolle eines einfachen electropositiven Elementes; es ist ein „wahres organisches Element“ (*Bunsen*).

Kakodylsäure, $(CH_3)_2AsO.OH$, ist krystallisirt, in Wasser löslich, geruchlos und giftig. Sie bildet krystallisirbare Salze.

C. Primäre Arsine.

Die Monoalkylarsenverbindungen (*Baeyer* 1858) entstehen aus

Alkylarsendichlorid, CH_3AsCl_2, welches seinerseits aus Kakodyltrichlorid beim Erhitzen unter Chlormethylabspaltung resultirt. In Wasser ohne Zersetzung lösliche, schwere Flüssigkeit, unzersetzt siedend, deren Dämpfe von entsetzlich agressiver Wirkung sind.

Methylarsinsäure, $(CH_3)AsO_3H_2$, entsteht als Natronsalz leicht durch Einwirkung von Jodäthyl auf arsenigsaures Natron.

3. Antimon-, Bor- und Siliciumverbindungen.

Trimethylstibin, $Sb(CH_3)_3$ (*Landolt*), ist eine höchst unangenehm zwiebelartig riechende, selbstentzündliche Flüssigkeit.

Antimonpentamethyl, $Sb(CH_3)_5$, ist eine destillirbare, ölige, schwach riechende, nicht selbstentzündliche Flüssigkeit (*Buckton*).

Tetramethylstiboniumhydroxyd, $Sb(CH_3)_4OH$, ist wieder dem Kalihydrat sehr ähnlich.

Bortriäthyl, $Bo(C_2H_5)_3$ (*Frankland*), ist eine selbstentzündliche, mit grüner Flamme und starker Russabscheidung brennende Flüssigkeit; das **Bortrimethyl,** $Bo(CH_3)_3$, ein ganz analoges Gas von unerträglich stechendem Geruch.

Die Siliciumverbindungen (*Friedel* und *Crafts*) sind im Gegensatz zu den vorherigen Verbindungen nicht dem leicht entzündlichen Siliciumwasserstoff, sondern dem Methan und den Paraffinen ähnlich, und an der Luft nicht selbstentzündlich.

Siliciumtetramethyl, $Si(CH_3)_4$, ist eine dem Pentan ähnliche, leicht bewegliche, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit.

F. Metallverbindungen der Alkoholradicale.

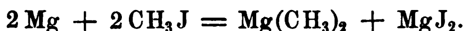
Die Alkoholradicale hat man mit fast allen wichtigeren Metallen verbinden können. Die Zusammensetzung solcher Ver-

bindungen, auch Organometalle oder metallorganische Verbindungen genannt, entspricht fast stets derjenigen der Metallchloride, aus welchen sie sich durch Ersetzung des Halogens gegen Alkyl ableiten. Es sind farblose, leicht bewegliche und bei relativ niedrigen Temperaturen unzersetzt siedende Substanzen, von denen sich manche mit Wasser heftig zersetzen und an der Luft explosionsartig entzünden, andere aber luft- und wasserbeständig sind. Zur ersteren Kategorie gehören die Magnesium-, Zink- und Aluminiumalkyle, zur letzteren die Quecksilber-, Blei- und Zinnverbindungen.

Verbindungen, welche ausser dem Alkoholradical noch Halogen an das Metall gebunden enthalten, sind gleichfalls bekannt, z. B. $Hg(C_2H_5)Cl$, Aethylquecksilberchlorid. Sie verhalten sich wie Salze; das Halogen in ihnen kann gegen Hydroxyl ausgetauscht werden, wodurch basische Verbindungen, z. B. $Hg(C_2H_5)OH$, Aethylquecksilberhydroxyd, entstehen, die oft weit stärker basisch sind, als die entsprechenden Metallhydroxyde, dem electropositiven Charakter der Alkoholradicale entsprechend, und selbst dem Kalihydrat gleichen. Solche Hydroxyde (oder Oxyde) sind nicht unzersetzt flüchtig.

Bildungsweisen. 1. Durch Behandlung von Halogenalkyl mit dem betreffenden Metall.

So entstehen z. B. Zink-, Magnesium- und Quecksilberalkyl:



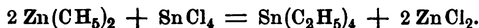
$$2 Mg + 2 CH_3J = Mg(CH_3)_2 + MgJ_2.$$

2. Durch Behandlung von Zinkalkyl oder Quecksilberalkyl mit dem Metall. So entstehen z. B. Cadmiumäthyl und Kaliummethyl:



$$Hg(CH_3)_2 + Cd = Cd(CH_3)_2 + Hg.$$

3. Durch doppelten Austausch zwischen Zinkalkyl und dem Chlorid des betreffenden Metalls:

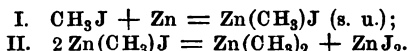


$$2 Zn(CH_5)_2 + SnCl_4 = Sn(C_2H_5)_4 + 2 ZnCl_2.$$

Kalium- und Natriummethyl, $K(CH_3)$ und $Na(CH_3)$, wie **Kalium- und Natriumäthyl,** $K(C_2H_5)$ und $Na(C_2H_5)$, sind in freiem Zustande nicht bekannt. Beim Eintragen von metallischem Natrium in Zinkäthyl scheidet sich Zink aus, und es entsteht eine krystallisirte Verbindung von Natriumäthyl mit Zinkäthyl.

Versucht man, letzteres durch Destillation im Kohlensäurestrome zu entfernen, so absorbirt das Kaliummethyl etc. die Kohlensäure und bildet essigsaures etc. Kali.

Zinkmethyl, $Zn(CH_3)_2$ (*Frankland* 1849). Dieser wichtige Körper wird, wie die anderen Zinkalkyle, nach Bildungsweise 1 dargestellt. Die Reaction verläuft in zwei Phasen:



$$\text{I.}\quad CH_3J + Zn = Zn(CH_3)J \text{ (s. u.)};$$
$$\text{II.}\quad 2\,Zn(CH_3)J = Zn(CH_3)_2 + ZnJ_2.$$

Die erste Phase vollzieht sich beim Erhitzen, die zweite beim Destilliren des entstandenen Productes. Das Zink verwendet man zweckmässig in Form des „Kupfer-Zinkpaares" (s. S. 48). Die Reaction wird durch Essigätherzusatz (aus unbekannten Gründen) begünstigt.

Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, vom Siedepunkt 46° und dem Specif. Gew. 1,39. Riecht ausnehmend durchdringend und widrig; entzündet sich an der Luft sofort und brennt mit glänzend röthlichblauer Flamme (Zinkflamme) unter Bildung von Zinkoxyd.

Mit Wasser zersetzt es sich heftig zu Methan und Zinkhydroxyd. Giebt mit Jodmethyl Aethan. Dient u. a. zur Darstellung secundärer und tertiärer Alkohole und des Acetons.

Mit Jod setzt es sich um zu **Zinkmethyljodid,** $ZnCH_3J$ (siehe oben, weisse Blättchen), und Jodmethyl; weiteres Jod erzeugt Zinkjodid und Jodmethyl.

Zinkäthyl, $Zn(C_2H_5)_2$, ist dem Zinkmethyl völlig ähnlich; es siedet bei 118°. Specif. Gew. 1,18.

Quecksilbermethyl, $Hg(CH_3)_2$ (*Frankland*), und **Quecksilberäthyl,** $Hg(C_2H_5)_2$ (*Buckton*) (siehe Bildungsweise 1, auch 3), sind farblose Flüssigkeiten von eigenthümlichem, etwas süsslichem, bald widerwärtigem Geruch. Siedepunkt der Methylverbindung 95°, der Aethylverbindung 159°, Specif. Gewicht der ersteren > 3. Luftbeständig, aber entzündbar. Beide Substanzen, zumal die Methylverbindung, sind sehr giftig. Durch Salzsäure entsteht **Methylquecksilberchlorid,** $Hg(CH_3)Cl$ [$Hg(CH_3)_2 + HCl = Hg(CH_3)Cl + CH_4$], ein farbloses Salz, dem ein Hydroxyd, $Hg(CH_3).OH$, von stark alkalischer Reaction correspondirt.

Aluminiummethyl, $Al(CH_3)_3$, ist selbstentzündlich und zersetzt sich heftig mit Wasser. Siedepunkt 130°. Dampfdichte; B. **22**, 551.

Bleimethyl, $Pb(CH_3)_4$, und **-äthyl,** $Pb(C_2H_5)_4$ (*Cahours*), entstehen nach Bildungsweise 3, wobei sich merkwürdiger Weise Blei abscheidet: $2\,PbCl_2 + 2\,Zn(CH_3)_2 = Pb(CH_3)_4 + Pb + 2\,ZnCl_2$. Luftbeständig. Interessant, weil in ihnen das Blei als vierwerthig auftritt. Das **Hydroxyd,** $Pb(CH_3)_3.OH$, bildet spitze Prismen, riecht wie Senf und ist ein starkes Alkali.

Desgleichen sind die Zinnverbindungen (*Ladenburg*, *Frankland*): **Zinntetramethyl,** $Sn(CH_3)_4$, **Zinntetraäthyl,** $Sn(C_2H_5)_4$, **Zinntriäthyl,** $Sn_2(C_2H_5)_6$, **Zinndimethyl,** $Sn_2(CH_3)_4$, u. a. interessant, weil sie die Vierwerthigkeit des Zinns erweisen.

V. Aldehyde und Ketone, $C_nH_{2n}O$.

Die Aldehyde und Ketone sind Substanzen, welche aus den primären resp. secundären Alkoholen durch Oxydation unter *Austritt* von *zwei* Atomen *Wasserstoff* entstehen.

Die *Aldehyde* bilden sich aus den primären Alkoholen und können durch *weitere Oxydation* unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms leicht in die entsprechenden *Säuren* mit *gleich vielen Kohlenstoffatomen* übergeführt werden. Sie besitzen demgemäss stark reducirende Eigenschaften.

Die *Ketone* entstehen durch Oxydation der secundären Alkohole und sind schwerer weiter zu oxydiren; sie haben keine reducirenden Eigenschaften. Die *Oxydation führt nicht zu Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen*, sondern unter Spaltung der Kohlenstoffkette zu Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen im Molecül.

Die Anfangsglieder beider Classen sind neutrale Flüssigkeiten (nur Formaldehyd ist gasförmig) von eigenthümlichem Geruch, die leicht in Wasser löslich und leicht flüchtig sind. Bei steigender Kohlenstoffatomzahl werden sie bald wasserunlöslich, der Geruch nimmt ab bei zunehmendem Siedepunkte, die höchsten Glieder sind fest, geruchlos, paraffinähnlich und nur noch im Vacuum unzersetzt destillirbar.

Die Aldehyde sind den Ketonen auch in anderen Bildungsweisen und in manchen ihrer Eigenschaften ganz analog.

A. Aldehyde.

Die homologe Reihe der Aldehyde, $C_nH_{2n}O$, correspondirt vollkommen mit derjenigen der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (s. d.).

Der Siedepunkt liegt beträchtlich niedriger als jener der zugehörigen Alkohole und steigt bei den normalen Aldehyden anfangs um etwa 27° für je CH_2, später weniger.

Bildungsweisen. 1. Aus den primären Alkoholen, $C_nH_{2n+1}.OH$, durch gemässigte Oxydation mit Kaliumbichromat

(oder Braunstein) und verdünnter Schwefelsäure; langsam oft schon durch den Sauerstoff der Luft, zumal bei Gegenwart von Thierkohle oder Platin:

$$\underset{\text{Alkohol}}{CH_3.CH_2OH} + O = \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3.CHO} + H_2O.$$

Auch aus vielen complicirten Substanzen (Eiweiss) entstehen durch Oxydation Aldehyde.

2. Aus den Säuren der Essigsäurereihe, indem man deren Kalk- oder Bariumsalze gemischt mit ameisensaurem Kalk oder Baryt der trockenen Destillation unterwirft (*Limpricht*). Die Ameisensäure wirkt hierbei reducirend und erzeugt kohlensauren Kalk nach folgendem Schema (ca $= {}^1/_2$ Ca):

$$\begin{matrix} CH_3.CO \vdots Oca \\ + H \vdots COOca \end{matrix} = CH_3.CHO + CO_3Ca.$$

Andere Reductionsmittel sind meist unwirksam (s. S. 86, II, 1[a]).

3. Aus den die Atomgruppe $-CHX_2$ enthaltenden Di-Halogensubstitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe durch Ueberhitzen mit Wasser oder Kochen mit Wasser und Bleioxyd:

$$\underset{\text{Aethylidenchlorid}}{CH_3-CHCl_2} + H_2O = \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3-CHO} + 2HCl.$$

Constitution. Bei der Oxydation der primären Alkohole, $R-CH_2.OH$, zu den entsprechenden *Säuren*, deren Constitution sich zu $R-CO.OH$ ergiebt (s. d.), tritt der neue Sauerstoff nur an dasjenige Kohlenstoffatom, welches schon Sauerstoff in Form von Hydroxyl trägt; *das Kohlenstoffradical R bleibt unverändert.* Folglich muss es auch in den *Zwischengliedern* der Oxydation, den Aldehyden, unverändert geblieben sein, so dass letztere die Constitution R–CHO besitzen; z. B.:

$$\underset{\text{Alkohol}}{CH_3-CH_2.OH} \qquad \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3-CHO} \qquad \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3-CO.OH.}$$

Die Aldehyde erhalten also die Atomgruppe **—CHO**, *aufgelöst* (nach Bildungsweise 3) *gleich*: $-C{\lt}^{O}_{H}$, und zwar entweder an Wasserstoff gebunden (H–CHO, Formaldehyd) oder an ein Alkoholradical (alle übrigen).

Isomerien. Die Isomerien der Aldehyde sind lediglich verursacht durch die Isomerien der Alkoholradicale R, welche in ihnen mit der Gruppe –CHO verbunden sind und also ein

Atom Kohlenstoff weniger enthalten. Im Uebrigen sind die Aldehyde (von C_3H_6O an) isomer mit den Ketonen, mit den Oxyden der Olefine (z. B. Aldehyd mit Aethylenoxyd, C_2H_4O, siehe Aethylenglycol) und mit den Alkoholen der Allylreihe.

Verhalten. Die Aldehyde zeichnen sich durch ungemeine Beweglichkeit des Molecüls aus.

1. *Oxydation* (siehe oben). Die Aldehyde sind sehr leicht oxydirbar, langsam schon an der Luft, leicht durch Chromsäure, Salze edler Metalle etc. *Sie reduciren daher ammoniakalische Silber-* und oft Kupferlösung (charakteristische Reaction, besonders empfindlich bei Gegenwart von etwas Natronlauge).

2. Die Aldehyde sind leicht *reducirbar* durch nascirenden Wasserstoff zu den primären Alkoholen, aus denen sie durch Oxydation entstehen; z. B.: $CH_3.CHO + H_2 = CH_3.CH_2OH$.

Als Nebenproduct entstehen zuweilen Glycole, z. B. aus Aldehyd Butylenglycol, $C_4H_8(OH)_2$ (s. d.).

3. *Phosphorchlorid* erzeugt Aethylidenchlorid resp. analoge Bichlorsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

4. *Additionsreactionen.*

Durch Behandlung von Aethylidenchlorid oder analogen Chloriden mit z. B. Wasser und Bleioxyd könnte man erwarten, dass an Stelle der zwei Chloratome zwei Hydroxyle treten würden unter Erzeugung der Verbindung: $CH_3{-}CH{<}^{OH}_{OH}$, welche ein zweiwerthiger Alkohol (s. d.), „Aethylidenglycol“, sein würde. Ein solcher bildet sich indessen nicht, vielmehr statt seiner Aldehyd, indem aus dem offenbar in erster Linie entstehenden Glycol Wasser abgespalten wird: $CH_3{-}CH{<}^{OH}_{OH} = CH_3.CHO + H_2O$.

Man kann daraus den Schluss ziehen, *dass zwei Hydroxylgruppen an ein und demselben Kohlenstoffatome für gewöhnlich neben einander nicht existiren können*, so dass statt ihrer unter Wasserabspaltung ein Sauerstoffatom mit zwei Affinitäten gebunden wird. Nur in einzelnen Fällen sind Verbindungen mit zwei solchen Hydroxylen existenzfähig (s. u.) und entstehen aus dem betreffenden Aldehyd durch Anlagerung von Wasser.

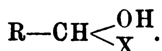
Verwendet man statt des Wassers Natriumbisulfit, Ammoniak, Cyanwasserstoff u. a. S., so beobachtet man *deren directe Addition* zu den Aldehyden. Dieselbe ist in allen Fällen derart zu er-

klären, dass das doppelt gebundene Sauerstoffatom mit einer Affinität sich vom Kohlenstoff ablöst („*sich aufrichtet*"), so dass sowohl für jenes wie für diesen je eine Affinität disponibel wird, dem Schema entsprechend:



$$CH_3—CH<^{O—} \text{ oder allgemein } R—CH<^{O—}.$$

An den Sauerstoff tritt dann ein Wasserstoffatom der sich addirenden Substanzen unter Bildung von Hydroxyl, an den Kohlenstoff der mit jenem Wasserstoffatom ursprünglich verbundene Rest X derselben (z. B. NH_2). Die Additionsproducte erhalten demnach folgende Formel:

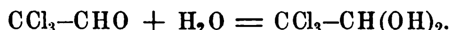


$$R—CH<^{OH}_{X}.$$

Die so entstehenden Substanzen sind als Derivate (Aether, Ester, Amine) des hypothetischen Aethylidenglycols, $CH_3—CH(OH)_2$, resp. der homologen Verbindungen aufzufassen.

Man kennt besonders folgende Additionsreactionen:

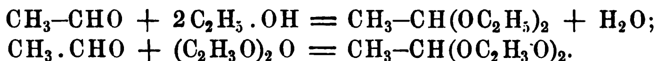
a) Vereinigung mit Wasser, welche zu einem *zweiwerthigen Alkohol* führen würde, tritt aus den angeführten Gründen in der Regel nicht ein. Enthält indess das Alkoholradical des Aldehyds mehrere negative Atome (z. B. Chlor), so sind die Hydrate existenzfähig, z. B. Chloralhydrat (s. u.):



$$CCl_3–CHO + H_2O = CCl_3–CH(OH)_2.$$

Aber auch in diesen Fällen ist die Tendenz zur Abspaltung von Wasser zu gross, als dass solche Hydrate sich wie zweiwerthige Alkohole verhalten könnten, sie reagiren vielmehr meist ganz wie die Aldehyde selbst. Vergl. Brenztraubensäure und Mesoxalsäure.

b) In analoger Weise tritt mit Alkohol, Essigsäure etc. nur selten Vereinigung ein, unter Bildung eines leicht rückwärts spaltbaren *Alkoholats oder Acetats*, z. B. $CCl_3–CH(OH)(OC_2H_5)$, Chloralalkoholat, oder $CCl_3–CH(OH)(OC_2H_3O)$, Chloralacetat. Durch Erhitzen mit 2 Mol. Alkohol oder mit Essigsäureanhydrid bilden sich hingegen beständige Aether resp. Ester der hypothetischen Glycole:



$$CH_3–CHO + 2C_2H_5.OH = CH_3–CH(OC_2H_5)_2 + H_2O;$$
$$CH_3.CHO + (C_2H_3O)_2O = CH_3–CH(OC_2H_3O)_2.$$

Die durch Alkohole entstehenden Verbindungen werden *Acetale* (s. S. 146) genannt. Sie bilden sich auch bei partieller Oxydation primärer Alkohole, und werden durch Schwefelsäure wieder in die Componenten zerlegt.

Thioalkohole (S. 103) liefern mit Aldehyden unter dem Einfluss gasförmiger Salzsäure geschwefelte Acetale, **Mercaptale** genannt.

c) Die Aldehyde vereinigen sich mit Natriumbisulfit, $NaHSO_3$, Ammoniumbisulfit etc., zu krystallisirten, leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslichen Verbindungen, z. B. $C_2H_4O + NaHSO_3 + {}^1/_2 H_2O$. Dieselben sind als *Sulfosäuren* des Aethyliden-(etc.)glycols aufzufassen, z. B. als $CH_3{-}CH(OH)(SO_3Na)$. Indessen sind sie fast stets sehr leicht wieder spaltbar unter Rückbildung des Aldehyds; sie werden schon beim Erwärmen mit Sodalösung oder mit Säuren zerlegt. Sie sind daher von Wichtigkeit für die Abscheidung der Aldehyde aus Gemengen.

d) Die Aldehyde vereinigen sich mit Ammoniak zu den *Aldehydammoniaken*, z. B. Aldehydammoniak, $CH_3{-}CH(OH)(NH_2)$. Es sind dies krystallisirende, meist leicht in Wasser, schwierig in Alkohol, nicht in Aether lösliche Verbindungen, welche beim Erwärmen mit verdünnten Säuren den entsprechenden Aldehyd regeneriren.

Sie werden gleichfalls mit Vortheil zur Reindarstellung der Aldehyde verwendet (s. S. 145).

Imidverbindungen der Aldehyde, $R{-}CH{=}NH$, sind nur in wenigen Fällen bekannt, z. B. Chloralimid, $CCl_3{-}CH{=}NH$; Aethylmethylenamin, $CH_2{=}N{-}C_2H_5$, welches aus Trioxymethylen (S. 144) und Aethylamin entsteht.

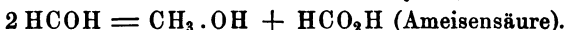
Nitrilverbindungen derselben existiren mehrfach, z. B. $(CH_3{-}CH)_3N_2$, Hydracetamid.

e) Die Aldehyde vereinigen sich mit Blausäure, indem *Nitrile* höherer Säuren entstehen; z. B. giebt Acetaldehyd die Verbindung $CH_3{-}CH{<}^{OH}_{CN}$, *Aethylidencyanhydrin*, eine leicht wieder rückwärts zersetzbare Flüssigkeit (siehe Milchsäurereihe).

5. Die Aldehyde haben grosse Neigung, sich zu *polymerisiren* (s. S. 13 und 57). Beim Formaldehyd, CH_2O, tritt diese Polymerisation bei gewöhnlicher Temperatur leicht von selbst ein. Der Acetaldehyd wird schon durch geringfügige Mengen von Salzsäure, Schwefelsäure, Chlorzink, schwefliger Säure etc. polymerisirt, bei gewöhnlicher Temperatur zu Paraldehyd,

$C_6H_{12}O_3 = (C_2H_4O)_3$ (S. 145), unter 0° zu Metaldehyd, $(C_2H_4O)_x$. Propylaldehyd verhält sich ganz ähnlich.

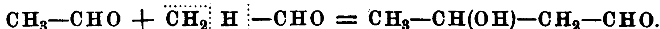
6. Gegen *Alkalien* verhalten sich die Aldehyde verschieden. Der Aldehyd und auch mehrere seiner Homologen werden beim Erwärmen mit Natronlauge in ein rothbraunes, wasserunlösliches, alkohollösliches *Harz*, das *Aldehydharz*, verwandelt, unter Auftreten eines eigenthümlichen Geruches (charakteristische Reaction). Andere Aldehyde werden durch Alkalien in ein *Gemisch* gleicher Molecüle *Alkohol* und *Säure* übergeführt, indem die eine Hälfte sich auf Kosten der anderen oxydirt, z. B.:



$$2\,HCOH = CH_3.OH + HCO_2H \text{ (Ameisensäure).}$$

7. Die Aldehyde haben grosse Neigung, sich zu *condensiren*, d. i. zwei Molecüle vermögen zusammenzutreten unter Herstellung einer neuen Kohlenstoffbindung zu einem Körper mit doppelt so grosser Kohlenstoffatomzahl, wobei ein Wasserstoffatom des einen Molecüls sich mit dem Sauerstoff des anderen zu OH vereinigt.

So entsteht aus Aldehyd bei längerem Stehen mit verdünnter Salzsäure *β-Oxybutyraldehyd* (s. *Aldol*):



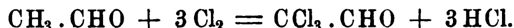
$$CH_3{-}CHO + CH_2\,H{-}CHO = CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}CHO.$$

Man nennt dies eine „*Aldolcondensation*". Das Aldol geht leicht unter Wasserabspaltung in *Crotonaldehyd*, $CH_3{-}CH = CH{-}CHO$, über. Letzterer entsteht direct beim Erwärmen von Aldehyd mit etwas Chlorzink. Es ist dies eine „*Aldehydcondensation*". Auch Schwefelsäure, Natriumacetat in wässeriger Lösung und verdünnte Alkalien wirken condensirend.

Die „Aldolcondensation" erklärt sich leicht durch Annahme einer Hydratbildung des Aldehyds und nachheriger Abspaltung eines der beiden gebildeten Hydroxyle mit einem Wasserstoffatom eines zweiten Aldehydmolecüls. — Condensation mit Ketonen: s. diese.

7a. Aehnlich treten die Aldehyde mit essigsaurem Natron (und Essigsäureanhydrid) zu wasserstoffärmeren Säuren zusammen. Siehe z. B. Zimmtsäure.

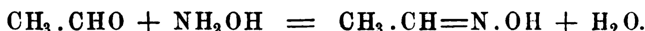
8. Durch Chlor und Brom werden die Aldehyde *substituirt*. So entsteht aus Aldehyd das Chloral (S. 146):



$$CH_3.CHO + 3\,Cl_2 = CCl_3.CHO + 3\,HCl.$$

9. Durch *Schwefelwasserstoff* gehen die Aldehyde in geschwefelte Aldehyde (Thialdehyde) über. Es sind dies unangenehm gewürzig riechende Substanzen, die ähnliche Polymerisationserscheinungen aufweisen wie die Aldehyde (*Klinger*). Vgl. *E. Baumann*, B. **23**, 60, 69, 1869.

10. Mit *Hydroxylamin* liefern die Aldehyde unter Wasserabspaltung die sog. **Aldoxime**, z. B. Aldoxim, $CH_3.CH{=}N.OH$ (*V. Meyer*, B. **15**, 2778):



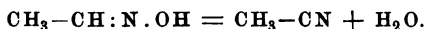
$$CH_3.CHO + NH_2OH = CH_3.CH{=}N.OH + H_2O.$$

Die Aldoxime sind meist unzersetzt destillirende Flüssigkeiten, welche beim Kochen mit Säuren in ihre Componenten gespalten werden können.

Durch Reduction geben sie primäre Amine (S. 123; B. **19**, 3232; **20**, 728).

Sie enthalten in der „Oxim"-gruppe $=N.OH$ ein Wasserstoffatom, welches sie zur Bildung von Alkylderivaten (Aethern) und Säurederivaten (Estern) befähigt.

Durch Essigsäureanhydrid werden sie meist in Nitrile und Wasser gespalten:



$$CH_3{-}CH{:}N.OH = CH_3{-}CN + H_2O.$$

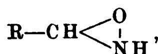
Sie sind isomer mit den Säureamiden, in welche sie durch interessante Umlagerungen (*Beckmann*) übergehen können.

Ueber die *Constitution* der Aldoxime und der ihnen völlig analogen Ketoxime (Oxime der Ketone, s. S. 151) sind neuerdings zahlreiche Untersuchungen ausgeführt worden, welche insbesondere darauf Bezug nehmen, dass einzelne Aldoxime (vgl. Benzaldehyd) und manche Ketoxime in mehreren isomeren Modificationen existiren. Man kann dieselben z. Th. durch Annahme von Structurisomerie erklären:



$R{-}CH{=}N.OH$

Aldoxim



$R{-}CH\!<\!\begin{matrix}O\\|\\NH\end{matrix}$,

isomere Verbindung

z. Thl. werden sie wahrscheinlich durch Stereoisomerie bedingt, welche durch das Stickstoffatom der Gruppe $=N.OH$ erklärt werden kann (S. 25). Vgl. *Beckmann*, B. **22**, 429, 514 ff.; **23**, 1680; *Hantzsch* und *Werner*, B. **23**, 1; *Hantzsch*, B. **23**, 2322, 2764; *Auwers* und *V. Meyer*, B. **23**, 2403.

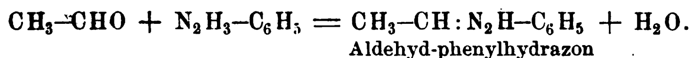
Ueber Bedingungen zur Oximbildung: B. **23**, 2769.

11. Mit *Hydrazinen* vereinigen sich die Aldehyde unter Wasseraustritt zu sogenannten **„Hydrazonen"** (*E. Fischer*), z. B.:



$CH_3{-}CH{:}N_2HC_2H_5$, Acetaldehyd-Aethylhydrazon.

Besonders leicht zugänglich sind die mittelst des *Phenylhydrazins*, $C_6H_5{-}NH{-}NH_2$, gleich $C_6H_5.N_2H_3$ (s. d.), entstehenden Hydrazone:

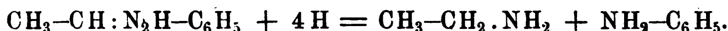


$$CH_3{-}CHO + N_2H_3{-}C_6H_5 = CH_3{-}CH{:}N_2H{-}C_6H_5 + H_2O.$$

Aldehyd-phenylhydrazon

-C- C = N-N.

Durch *Reduction* werden die Hydrazone gespalten unter Bildung von *primären Aminen*, z. B.:



$$CH_3-CH:N_2H-C_6H_5 + 4H = CH_3-CH_2.NH_2 + NH_2-C_6H_5.$$

Weiteres siehe bei „Phenylhydrazin".

Reactionen auf Aldehyde. 1. Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung (s. S. 139 und B. **15**, 1629). 2. Verhalten gegen Alkalibisulfite (s. S. 141). 3. Verhalten gegen Hydroxylamin und gegen Phenylhydrazin (s. o.).

4. Aldehyde färben eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung intensiv violettroth (auch einige Ketone, und Chloral, aber nicht Chloralhydrat): *Schiff*, *Caro* (B. **13**, 2343).

---

1. **Formaldehyd,** *Methylaldehyd,* H.CHO. Kann auch als Oxyd des zweiwerthigen Radicals Methylen ($CH_2=$) betrachtet werden. Wird, in Methylalkohol gelöst, aus letzterem erhalten durch Ueberleiten seiner mit Luft gemengten Dämpfe über eine glühende Platinspirale (*Hofmann* 1869), oder Kupferspirale (B. **19**, 2133). Andere Oxydationsmittel führen sogleich zur Ameisensäure.

Ist nur in Lösung und in Dampfform bekannt. Eine circa 40-procentige Lösung ist Handelsproduct. In Lösung besitzt er anscheinend die Hydratformel $CH_2(OH)_2$ (vgl. Chem. Ztg. 1890, 1408).

Er polymerisirt sich sehr leicht; je nach den Bedingungen bilden sich:

1) **Paraformaldehyd,** wahrscheinlich = $(CH_2O)_2$, eine weisse, wasserlösliche Masse, oder 2) **Trioxymethylen,** wohl $(CH_2O)_3$, eine krystallisirte Verbindung, welche beim Verflüchtigen wieder Formaldehyd giebt, oder 3) *Formose* (s. d.), ein Gemenge mehrerer zuckerartiger Verbindungen.

Wegen dieser leichten Polymerisirbarkeit dürfte Formaldehyd eine wichtige Rolle bei der Pflanzenassimilation spielen.

Durch Vereinigung mit Chlorwasserstoff entstehen

Chlormethylalkohol, $CH_2Cl(OH)$, und

Oxychlormethyläther, $CH_2Cl-O-CH_2.OH$, beides farblose Flüssigkeiten, welche in manchen Beziehungen ähnlich wie Formaldehyd reagiren.

Methylal, $CH_2(OCH_3)_2$, S.-P. 42° (s. S. 140), dient häufig statt Formaldehyd zur Ausführung von Condensationsreactionen. Es ist ein Schlafmittel und wird als Extractionsmittel für Riechstoffe verwendet.

2. **Acetaldehyd,** *Aldehyd*, $CH_3.CHO$, früher auch „Acetylwasserstoff", $C_2H_3O.H$, genannt.

(*Fourcroy* und *Vauquelin* 1800; Zusammensetzung festgestellt von *Liebig* 1835. Name = „Alkohol dehydrogenatus".)

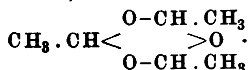
Darstellung: In die ätherische Lösung des aus Alkohol durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhaltenen, über Chlorcalcium getrockneten Rohaldehyds wird Ammoniakgas eingeleitet, das ausfallende Aldehydammoniak durch Waschen mit Aether gereinigt, und nachher durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Aldehyd wird im Grossen bei der Spiritusfabrikation als Nebenproduct gewonnen; er ist im sogenannten „Vorlauf" enthalten.

Entstehung statt Vinylalkohol, $C_2H_3.OH$, aus Acetylen, s. S. 62.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt + 21° und dem Specif. Gewicht etwa 0,8. Riecht eigenthümlich gewürzhaft und erstickend; das Einathmen des Dampfes verursacht eine Art Brustkrampf. In Wasser, Alkohol und Aether ist er leicht löslich. Brennt mit leuchtender Flamme. Löst Schwefel, Phosphor, Jod. Chlor führt in Acetylchlorid über.

Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3$, bildet eine in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit; Sm.-P. + 10°; S.-P. 124°, also über 100° höher als Aldehyd. Wird als Schlafmittel verwendet. **Metaldehyd,** $(C_2H_4O)_x$, bildet weisse, in Wasser unlösliche Prismen, welche wenig über 100°, unter theilweisem Zerfall in gewöhnlichen Aldehyd, sublimiren (s. B. **14**, 2271).

Der Metaldehyd wird bei längerem Erhitzen auf 115° in zugeschmolzenen Röhren, und, wie auch der Paraldehyd, durch Destillation mit etwas verdünnter Schwefelsäure wieder in gewöhnlichen Aldehyd zurückverwandelt. Gegen Phosphorpentachlorid verhält sich Paraldehyd wie letzterer, nicht aber gegen Ammoniak, Natriumbisulfit, Silbernitrat und Hydroxylamin. Die *Constitution* des Paraldehyds stellt man sich folgendermaassen vor (*Kekulé* und *Zincke*):



Eine Verknüpfung der 3 Mol. Aldehyd durch Kohlenstoffbindung ist wegen der leichten Rückbildung des ersteren nicht anzunehmen.

Bezüglich dieser und anderer polymeren Verbindungen gilt die allgemein bestätigte Regel, dass von Körpern ähnlicher Con-

stitution der einfacher zusammengesetzte auch der leichter schmelzende, leichter verdampfende und leichter lösliche ist.

Acetal, $C_2H_4(OC_2H_5)_2$, S.-P. 104°, dient häufig statt Aldehyd zur Ausführung von Condensationsreactionen (s. S. 142).

Aldehyd-Ammoniak, $CH_3—CH(OH)(NH_2)$ s. S. 141 und 145. Weisse Krystalle. Kann als Material zur Darstellung des Hydrazins $H_2N—NH_2$ dienen (vgl. *Curtius-Jay*, B. **23**, 740).

3. **Propylaldehyd**, $C_2H_5.CHO$, ist im Holztheer enthalten.

4. **Valeraldehyd**, $C_4H_9.CHO$. S.-P. 92°. In Wasser wenig löslich.

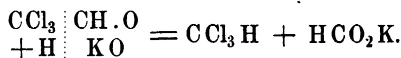
5. Normal-**Heptylaldehyd** (**Oenanthol**), $C_7H_{14}O$, entsteht aus Ricinusöl durch Destillation im luftverdünnten Raume.

6. Die normalen **Aldehyde** C_{12}, C_{14}, C_{16} und C_{18} sind bekannt.

Mono- und **Dichloraldehyd**, $CH_2Cl.CHO$ und $CHCl_2.CHO$, sind bei 85° resp. 89° siedende Flüssigkeiten.

Chloral, $CCl_3—CHO$ (*Liebig*). Leitet man Chlor, zunächst unter Kühlen, dann Erwärmen, in Alkohol ein, so entsteht (neben Chloräthyl) schliesslich ein Gemenge von Chloralhydrat, Chloralalkoholat und Trichloracetal (s. u.). Dies sind die Einwirkungsproducte von Wasser resp. Alkohol auf Chloral (s. S. 140, b). Sie werden beim Destilliren mit Schwefelsäure in Chloral verwandelt.

Chloral bildet eine ölige, scharf und charakteristisch riechende Flüssigkeit, vom S.-P. 98°. Verbindet sich mit Natriumbisulfit, Ammoniak, Blausäure, Essigsäureanhydrid; reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird leicht oxydirt zu Trichloressigsäure, und durch Alkali in Chloroform und ameisensaures Kali gespalten:



$$\begin{matrix} CCl_3 \\ +H \end{matrix} \vdots \begin{matrix} CH.O \\ KO \end{matrix} = CCl_3H + HCO_2K.$$

Metachloral ist ein festes Polymeres des Chlorals.

Chloralhydrat entsteht durch Vereinigung von Chloral mit Wasser, bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle, Sm.-P. 57°, und siedet unter Dissociation bei 97°. Wirkt als Schlafmittel und als Antisepticum. Schwefelsäure führt es in Chloral über.

Chloralalkoholat, $CCl_3—CH(OH)(OC_2H_5)$. Farblose Krystalle (s. o.).

Trichloracetal, $CCl_3—CH(OC_2H_5)_2$. Weisse Krystalle (s. o.).

Wasserstoffärmere Aldehyde.

Acroleïn, *Acrylsäurealdehyd*, *Allylaldehyd*, $CH_2{=}CH{-}CHO$, entsteht bei der Oxydation von Allylalkohol, bei der Destillation von Fetten, und durch Erhitzen von Glycerin mit saurem Kaliumsulfat. *Darstellung*: siehe B. **20**, 3888. Es ist eine bei 52^0 siedende Flüssigkeit von stechendem Geruch (der Geruch des angebrannten Fettes rührt von Acroleïn her) und von heftigster Wirkung auf die Augenschleimhaut.

Es vereinigt in sich die Eigenschaften eines Aldehyds und einer wasserstoffärmeren Substanz. Es verbindet sich daher einerseits mit Ammoniak (s. u.), andererseits mit Brom zu **Acroleïnbibromid,** $CH_2Br{-}CHBr{-}CHO$.

Das **Acroleïnammoniak** liefert beim Destilliren Picolin.

Crotonaldehyd, $C_3H_5{-}CHO$. Entsteht durch Einwirkung von Chlorzink auf Aldehyd (s. S. 142). Farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom S.-P. 104^0.

B. Ketone.

Das Anfangsglied der Reihe, das Aceton, enthält drei Atome Kohlenstoff. Die höheren Glieder der Reihe sind von C_{12} an fest. Sie sind alle leichter wie Wasser.

Vorkommen. Aceton findet sich im Harn. Methylnonylketon ist im Rautenöl (aus Ruta graveolens) enthalten.

Bildungsweisen. 1. Durch *Oxydation* secundärer Alkohole, welche dabei zwei Atome Wasserstoff verlieren:

$$\underset{\text{Isopropylalkohol}}{CH_3.CH(OH).CH_3} + O = \underset{\text{Aceton}}{CH_3.CO.CH_3} + H_2O.$$

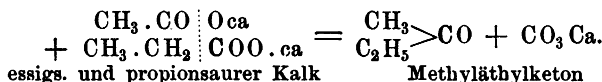
Auch viele andere Verbindungen, welche secundäre Kohlenwasserstoffradicale enthalten, geben bei oxydativer Spaltung Ketone, z. B. die Isobuttersäure.

2. Aus *Säuren* durch trockene *Destillation* ihrer *Kalk*salze (Barytsalze) unter Kohlensäurebildung; z. B. (ca = $^1/_2$ Ca):

$$\begin{array}{r|l} CH_3 - CO & O\,ca \\ + \; CH_3 & COO\,ca \end{array} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + CO_3Ca.$$

Bei höhermolecularen Fettsäuren kann diese Reaction durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid bewirkt werden (B. **23**, R. 502).

Bei Verwendung von zwei verschiedenen Säuren entstehen gemischte Ketone (Ketone, welche verschiedene Alkoholradicale enthalten, s. Bildungsweise 4); z. B.:

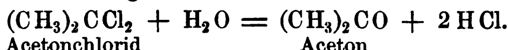


$$\begin{array}{l} CH_3.CO \vdots Oca \\ + CH_3.CH_2 \vdots COO.ca \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array}\!\!>CO + CO_3Ca.$$

essigs. und propionsaurer Kalk — Methyläthylketon

Aus einer Säure C_n entsteht also ein Keton C_{2n-1}, aus zwei Säuren C_n und C_m ein Keton C_{n+m-1}. Bei Verwendung ameisensauren Salzes entsteht Formaldehyd.

3. Aus *Dichloriden*, welche die Atomgruppe $=CCl_2$ beiderseits an Kohlenstoff gebunden enthalten:



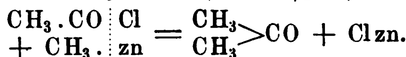
$$(CH_3)_2CCl_2 + H_2O = (CH_3)_2CO + 2HCl.$$

Acetonchlorid — Aceton

Man könnte hier den Austausch der Chloratome gegen zwei Hydroxyle unter Bildung eines Körpers von Alkoholcharakter, eines zweiwerthigen Alkohols (Glycols), des Acetonylglycols, $(CH_3)_2C{=}(OH)_2$, erwarten. Indessen bestätigt sich die schon beim Aldehyd besprochene Gesetzmässigkeit, dass *mehrere Hydroxyle* an *einem* Kohlenstoffatom für gewöhnlich *nicht neben einander* bestehen können.

Derivate eines solchen Glycols hingegen sind wiederum existenzfähig.

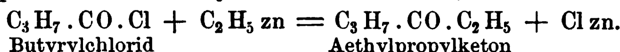
4. Durch Einwirkung von *Zinkalkyl* auf ein *Säurechlorid*, z. B. Acetylchlorid, $CH_3.COCl$ ($zn = {}^1/_2 Zn$):



$$\begin{array}{l} CH_3.CO \vdots Cl \\ + CH_3. \vdots zn \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CO + Clzn.$$

Intermediär entsteht ein Additionsproduct, welches sofort mit Wasser zu zerlegen ist; anderenfalls bilden sich tertiäre Alkohole (s. d.).

Diese Bildungsweise, von *Freund* 1861 aufgefunden, gestattet die Darstellung jedes beliebigen Ketons durch Verwendung des entsprechenden Zinkalkyls und Säurechlorids, z. B.:



$$C_3H_7.CO.Cl + C_2H_5zn = C_3H_7.CO.C_2H_5 + Clzn.$$

Butyrylchlorid — Aethylpropylketon

5. Aus den *Ketonsäuren* (s. diese), resp. ihren Estern, z. B. Acetessigester, $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CO.OC_2H_5$, durch Erwärmen mit mässig verdünnter Schwefelsäure oder verdünnten Alkalien. Auf diese wichtige Reaction ist bei Besprechung des Acetessigesters näher einzugehen.

6. Aus Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe durch Quecksilbersalze, auch durch verdünnte Schwefelsäure (s. S. 62).

7. Aceton und einige Homologe (Methyläthyl-, Methylpropylketon) entstehen bei der trockenen Destillation des Holzes und sind somit im rohen Holzgeist enthalten (s. S. 88).

Die **Constitution** der Ketone folgt aus ihren Bildungsweisen 4 und 2 auf Grund der Constitution der einbasischen Säuren. Theoretisch sind daher Ketone Verbindungen, welche die Carbonylgruppe CO beiderseits an ein Alkoholradical gebunden enthalten, R—CO—R'. Sind die Alkoholradicale gleich, so hat man „*einfache*", sind sie ungleich, „*gemischte*" Ketone.

Man kann die Ketone auch von den einbasischen Säuren ableiten durch Austausch ihres Hydroxyls gegen Alkyl, entsprechend Bildungsweise 2 und 4, desgleichen aus den Aldehyden durch Ersatz von Wasserstoff gegen Alkyl.

Die Existenz von Ketonen mit weniger als drei Atomen Kohlenstoff ist theoretisch ausgeschlossen.

Isomerien. Die Ketone zeigen unter einander dieselben Isomerien, wie die secundären Alkohole. Diese Isomerien sind einerseits durch die Isomerien der Alkoholradicale, welche mit der Gruppe CO verbunden sind (verschiedene Kohlenstoffatomkette), andererseits durch die Stellung des Sauerstoffatoms an gleicher Kohlenstoffkette bedingt (Ortsisomerie); z. B. ist $C_4H_9—CO—CH_3$ isomer mit $C_3H_7—CO—C_2H_5$.

Den *Ketonen sind jedesmal die Aldehyde von gleicher Kohlenstoffatomzahl isomer*, denn beide entstehen aus isomeren Alkoholen durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen.

Die vorliegende Art der Isomerie kann auch mit der *Metamerie*, z. B. des Methylbutyläthers und Aethylpropyläthers, verglichen werden.

Weiter ist Aceton isomer mit Allylalkohol. Eine derartige Isomerie eines gesättigten mit einem ungesättigten Körper nennt man wohl „*Sättigungsisomerie*" (vergl. S. 36).

Nomenclatur. Man lässt auf die Namen der Alkoholradicale die Silben „*keton*" folgen; z. B.:

Diäthylketon, $(C_2H_5)_2CO$, Methyläthylketon, $CH_3—CO—C_2H_5$.

Das Aceton ist also Dimethylketon. Auch leitet man die Namen der einfachen Ketone aus den sie liefernden Säuren ab, z. B. „Valeron", $(C_4H_9)_2CO$, aus Valeriansäure.

Baeyer (B. **19**, 160) nennt die Ketone *Ketosubstitutionsproducte* der Kohlenwasserstoffe und kennzeichnet die Stellung des Sauerstoffs ähnlich wie die des Hydroxyls in den Oxysäuren (s. o.) oder des Halogens in den substituirten Fettsäuren (s. d.), indem er die Endkohlenstoffatome mit ω, die dann folgenden der Reihe nach mit α, β, ... β', α' bezeichnet. So heisst das Aceton Ketopropan, das Aethylmethylketon α-Ketobutan.

Verhalten. 1. Die Ketone sind *reducirbar* zu secundären Alkoholen: $(CH_3)_2CO + H_2 = (CH_3)_2CH.OH$.

Nebenbei entstehen in geringerer Menge Pinakone (s. Glycole).

2. Durch *Oxydationsmittel*, wie Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure, werden die Ketone, verschieden von den Aldehyden, unter Zerfall der Kohlenstoffkette oxydirt zu Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen im Molecül:



$$CH_3.CO.CH_3 + 4O = CH_3.COOH + CO_2 + H_2O.$$

Es kann eben die CO-Gruppe, welche bereits an 2 Alkoholradicale gebunden ist, bei vierwerthigem Kohlenstoff nur dann in die Gruppe COOH übergehen, wenn eines jener Alkoholradicale abgespalten wird.

Sind die beiden mit Carbonyl verbundenen Alkoholradicale ungleich gross, so wird bei der Oxydation in der Regel das grössere abgespalten und für sich weiter oxydirt (*Popoff*'sche Regel; siehe indess B. **15**, 1194; **17**, Ref. 315).

Da die durch Oxydation entstehenden Säuren zu dem Keton in keiner reciproken Beziehung stehen, und der Oxydationsprocess ein complicirterer ist wie bei den Aldehyden, so erklärt sich, dass die Ketone *keine reducirenden Eigenschaften* besitzen.

3. Durch Phosphorpentachlorid bilden die Ketone die entsprechenden *Dichloride*; das Aceton z. B. das Acetonchlorid.

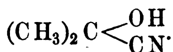
4. *Additionsreactionen.* a) Mit Wasser und Alkohol sind die Ketone für gewöhnlich nicht verbindbar, aus bei den Aldehyden und S. 148 erörterten Gründen.

Mit Mercaptanen bilden sie die dem Acetal (S. 146) analogen „*Mercaptole*", z. B. $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$ (B. **18**, 883).

b) Mit Ammoniak entstehen unter Wasseraustritt die basischen *Acetonamine*: Diacetonamin, $C_6H_{13}NO$; Tricetonamin, $C_9H_{17}NO$ (*Heintz*), unter complicirterer Reaction als bei den Aldehyden, indem 2 oder 3 Molecüle Aceton mit einem Molecül Ammoniak unter Wasseraustritt sich vereinigen.

c) Mit saurem schwefligsaurem Natron vereinigen sich die Ketone, welche die Gruppe $CH_3.CO-$ enthalten (auch einige andere), zu krystallisirten Verbindungen, z. B. Aceton zu $(CH_3)_2C{<}^{OH}_{SO_3Na} + H_2O$, acetonschwefligsaurem Natron, welche durch Sodalösung meist wieder zerfallen unter Rückbildung des Ketons. Diese sehr wichtige Reaction dient zur Abscheidung und Reinigung der Ketone.

d) Mit Blausäure entstehen die Nitrile höherer Säuren, ähnlich wie bei den Aldehyden, z. B. das Acetoncyanhydrin:

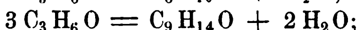


$$(CH_3)_2C{<}^{OH}_{CN}.$$

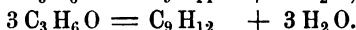
5. Die Eigenschaft der Polymerisirbarkeit kommt den Ketonen im Gegensatz zu den Aldehyden nicht zu, wohl aber jene der *Condensirbarkeit.* Wie der Aldehyd in Crotonaldehyd, so wird Aceton durch Einwirkung mancher Agentien, wie Kalk, Kali, Salzsäure, Schwefelsäure, unter Abspaltung von Wasser je nach den Bedingungen in Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, Phoron, $C_9H_{14}O$, oder Mesitylen, C_9H_{12} (s. Benzolderivate), verwandelt:



$$2\,C_3H_6O = C_6H_{10}O + H_2O;$$



$$3\,C_3H_6O = C_9H_{14}O + 2\,H_2O;$$



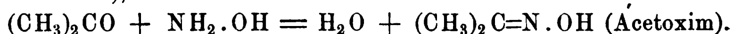
$$3\,C_3H_6O = C_9H_{12} + 3\,H_2O.$$

Analoge Acetoncondensationen erfolgen auch mit anderen Ketonen oder Aldehyden unter dem Einflusse von verdünnter Natronlauge, zumal von Natriumäthylat (B. **20**, 655). Es entstehen so complicirtere Ketone (A. **218**, 121).

6. Durch *Schwefelwasserstoff* werden die Ketone in Schwefelverbindungen, z. B. Aceton in Thioaceton, $CH_3—CS—CH_3$, übergeführt (B. **16**, 1368).

7. Durch Halogene entstehen *Substitutionsproducte.*

8. Mit *Hydroxylamin* vereinigen sich die Ketone (selbst C_{35}) wie die Aldehyde glatt zu Oximen (s. S. 143), die man **Acetoxime** oder **Ketoxime** nennt (*V. Meyer*, B. **15**, 1324, 2778; **16**, 823, 1784 etc.), z. B.:



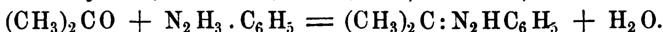
$$(CH_3)_2CO + NH_2.OH = H_2O + (CH_3)_2C{=}N.OH \text{ (Acetoxim).}$$

Es sind dies meist feste, leicht flüchtige Verbindungen, welche beim Erhitzen mit Salzsäure wieder rückwärts gespalten werden. Bei der Reduction liefern sie primäre Amine.

Ihr Hydroxylwasserstoff ist durch Alkyle oder Säureradicale ersetzbar. Die alkylirten Verbindungen werden durch Salzsäure in das Keton und alkylirtes Hydroxylamin, $NH_2.OR$, gespalten, woraus sich die Constitution der Oxime (Hydroxyl an Stickstoff gebunden) ergiebt.

Bei gewissen complicirteren Ketoximen (siehe Tolylphenylketon) beobachtet man das Auftreten von Stereoisomerien. Vgl. hierzu S. 25.

9. Mit *Hydrazinen* entstehen Hydrazone, genau wie bei den Aldehyden (*E. Fischer*, B. **17**, 572; s. S. 143):



$$(CH_3)_2CO + N_2H_3.C_6H_5 = (CH_3)_2C{:}N_2HC_6H_5 + H_2O.$$

Phenylhydrazin Aceton-phenylhydrazon

Beide Reagentien sind sehr werthvoll zur Erkennung des Aldehyd- oder Ketoncharakters einer Substanz.

10. *Salpetrige Säure* (z. B. Salpetrigsäureester und Natriumäthylat) bildet „Isonitrosoketone", z. B.:



$$CH_3—CO—CH_3 + NO_2H = CH_3—CO—CH{:}N.OH + H_2O.$$

Isonitrosoaceton

Dieselben enthalten die gleiche Gruppe (N.OH) wie die Oxime, welche gegen Sauerstoff austauschbar ist unter Bildung von Ketonaldehyden oder Diketonen (s. d.).

---

1. **Aceton,** $CH_3—CO—CH_3$, $= C_3H_6O$.

Schon lange bekannt; Formel ermittelt von *Liebig* und *Dumas* 1832.

Findet sich in sehr geringer Menge im normalen Harn, im Blut, in Transsudaten etc.; in weit grösserer Menge (Acetonurie) in pathologischen Fällen, so bei Diabetes mellitus. *Entsteht* u. a. bei der Destillation von Zucker, Gummi, Cellulose etc., ist daher im rohen Holzgeist enthalten; ferner aus Allylen, C_3H_4 (S. 62), durch Quecksilberchlorid. Wird durch trockene Destillation von essigsaurem Kalk dargestellt.

Eigenschaften (s. o. „Verhalten"). Bei 56° siedende Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem und erfrischendem Geruch. Specif. Gew. 0,81 bei 0°. Wird aus der wässerigen Lösung durch Salze abgeschieden. Ist mit Alkohol und Aether mischbar. Kaliumpermanganat oxydirt in der Kälte nicht; Chromsäure zu Essigsäure und Kohlensäure. Zeigt die Fuchsinschwefligsäurereaction der Aldehyde.

Nachweis des Acetons z. B. durch Ueberführung in Indigo mittelst o-Nitrobenzaldehyd und wenig Natronlauge.

Monochloraceton, $CH_3—CO—CH_2Cl$, auch Metacylchlorid genannt, ist eine stark zu Thränen reizende Flüssigkeit (S.-P. 119°).

Perbromaceton, C_3Br_6O, ist bekannt (s. Abbau arom. Vbdgn).

Acetoxim, $(CH_3)_2C{=}N.OH$, bildet bei 60° schmelzende Krystalle, die unzersetzt bei 135° flüchtig und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Isonitrosoaceton, $CH_3—CO—CH{:}N.OH$ (B. **15**, 3007, siehe vor. S.), entsteht auch durch Einwirkung salpetriger Säure auf Acetessigester. Silberglänzende Blättchen, Schmelzpunkt 65°. Giebt bei Reduction in saurer Lösung

Amidoaceton, $CH_3—CO—CH_2.NH_2$, eine basische Verbindung, welche leicht Wasser verliert und Dimethylpyrazin (s. d.) bildet.

Sulfonal, $(CH_3)_2C(SO_2.C_2H_5)_2$, entsteht, wenn man ein Gemenge von Aceton und Mercaptan mit Chlorwasserstoff behandelt, und das dabei zunächst gebildete **Mercaptol,** $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$ [einen Abkömmling des hyp. *Acetonglycols*, $(CH_3)_2C(OH)_2$], mit Kaliumpermanganat zum zugehörigen Sulfon oxydirt. Prismen, Schmelzpunkt 125°. Wirkt schlaferregend.

Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, $= CH_3—CO—CH{=}C(CH_3)_2$ (*Kane* 1838, *Baeyer*), ist eine gewürzig riechende, bei 132° siedende Flüssigkeit.

Phoron, $C_9H_{14}O$, $= CH_3—CO—CH{=}C(CH_3)[CH{=}C(CH_3)_2]$,

bildet leicht schmelzbare gelbe Krystalle. Beide entstehen aus Aceton durch Sättigen mit Chlorwasserstoff (A. **180**, 1).

2. **Methyläthylketon,** $CH_3—CO—C_2H_5$, ist im rohen Holzgeist enthalten und entsteht durch Oxydation des secundären Butylalkohols. Siedepunkt 81°.

Isonitrosomethylaceton, $CH_3—CO—C(N.OH)—CH_3$, ist das dem Isonitrosoaceton analoge Derivat des Methyläthylketons und entsteht jenem analog aus Methylacetessigester und salpetriger Säure (B. **20**, 531). Uebergang in Diacetyl, s. d.

3. **Diäthylketon,** *Propion*, $(C_2H_5)_2CO$. Siedepunkt 104°.

4. **Dipropylketon,** *Butyron*. Siedepunkt 144°.

5. **Pinakolin** *(Methyl-tertiärbutyl-keton)*, $CH_3—CO—C\equiv(CH_3)_3$, entsteht mittelst einer eigenthümlichen Umlagerung, der „Pinakolinreaction“, aus Pinakon (s. d.) durch verdünnte Schwefelsäure. Siedepunkt 106°.

6. **Methyl-normalnonyl-keton,** $CH_3.CO.C_9H_{19}$, ist der Hauptbestandtheil des Rautenöles (aus Ruta graveolens). Siedepunkt 225°.

7. Ferner sind bekannt **Ketone** mit 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 Kohlenstoffatomen; die Ketone

Lauron, $C_{23}H_{46}O$, $= C_{11}H_{23}—CO—C_{11}H_{23}$, aus laurinsaurem Kalk,

Myriston, $C_{27}H_{54}O$, aus myristinsaurem Kalk;

Palmiton, $C_{31}H_{62}O$, aus palmitinsaurem Kalk, und

Stearon, $C_{35}H_{70}O$, aus stearinsaurem Kalk; endlich die Ketone C_{20}, C_{22} und C_{24}, welche durch Destillation von normalheptylsaurem mit myristin-, palmitin- oder stearinsaurem Kalk gewonnen worden sind. Alle diese Ketone sind von *Krafft* durch Verwandlung in die Chloride $C_nH_{2n}Cl_2$ und Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff und Phosphor in die entsprechenden Paraffine übergeführt worden.

Normale Verbindungen.

Der von *Krafft* geführte *Nachweis*, dass die seither als „normale“ Paraffine etc. bezeichneten Verbindungen eine *geradlinig verlaufende Kohlenstoffatomkette* enthalten, beruht auf der Möglichkeit, aus den Säuren C_n durch Destillation ihrer Barytsalze mit essigsaurem Baryt ohne Verzweigung der Kohlenstoffkette die Ketone C_{n+1} darzustellen (da ja das Carboxyl der Säuren endständig ist, und folglich auch die synthetisch statt Hydroxyl eintretende Methylgruppe), diese Ketone durch Oxydation in die Säuren C_{n-1} zu verwandeln, und endlich diese drei Verbindungen dann in die zugehörigen Paraffine C_n, C_{n+1} und C_{n-1} überzuführen.

Die Paraffine verschiedener Herkunft erweisen sich bei gleichem Kohlenstoffatomgehalte als identisch.

Nun entsteht das Paraffin C_{n-1} auch aus der Säure C_{n-2} nach obiger Reaction. Ist daher die Säure C_{n-2} normal, so ist es auch das Paraffin C_{n-1}, die Säure C_n u. s. f. Die Frage nach der Constitution eines Paraffins lässt sich daher zurückführen auf diejenige nach der Constitution eines um zwei Kohlenstoffatome ärmeren Paraffins

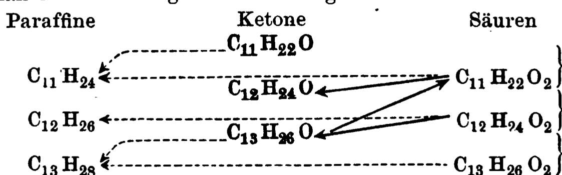
Vergleich der Aldehyde und Ketone.

Aldehyde, X.CHO	Ketone $\frac{X}{X}>CO$
Bildungsweisen.	**Bildungsweisen.**
1. Oxydation primärer Alkohole C_n [1]) (und anderer Substanzen).	1. Oxydation secundärer Alkohole C_n (u. anderer Verbindungen).
2. Reduction von Säuren C_n (Destillation der Kalksalze mit ameisensaurem Kalk).	2. Aus Säuren durch Destillation der gemischten Kalksalze.
3. Aus Dichloriden $X.CHCl_2$.	3. Aus Dichloriden $X>CCl_2$.
	4. Aus Säurechloriden und Zinkalkyl.
	5. Aus Ketonsäuren durch Kohlensäureabspaltung.
Eigenschaften.	**Eigenschaften.**
1. Reducirbar zu primären Alkoholen.	1. Reducirbar zu secundären Alkoholen.
2. Oxydirbar zu Säuren C_n, reduciren stark.	2. Oxydirbar zu Säuren C_{n-x}, reduciren nicht.
3. Mit PCl_5 Dichloride $-CHCl_2$.	3. Mit PCl_5 Dichloride $>CCl_2$.
4. Additionsfähig [a) H_2O; b) Alkohol, Essigsäure, selten]. c) Ammoniak: Aldehydammoniak. d) $NaHSO_3$; krystallisir. Verbindungen. e) HCN: Nitrile höherer Säuren. [Verharzung.	4. Additionsfähig [a) H_2O; b) Alkohol, beides selten]. c) NH_3: Acetonamine unter H_2O-austritt. d) $NaHSO_3$: krystallisirende Verbindungen. e) HCN: Nitrile höherer Säuren.
5. Polymerisirbar; mit KOH oft	5. —
6. Condensirbar, z. B. zu Aldol, $C_4H_8O_2$, und Crotonaldehyd.	6. Condensirbar zu $C_6H_{10}O$, $C_9H_{14}O$, C_9H_{12} (Mesitylen).
7. Substituirbar, z. B. z. $CCl_3.CHO$, Chloral.	7. Substituirbar, z. B. zu Monochloraceton, $CH_3-CO-CH_2Cl$.
8. Durch H_2S Thioaldehyde.	8. Durch H_2S Thioacetone.
9. Mit Hydroxylamin: Aldoxime, $R-CH=N.OH$.	9. Mit Hydroxylamin: Acetoxime, $R_2>C=N.OH$.
10. Mit Hydrazinen entstehen Hydrazone.	10. Mit Hydrazinen entstehen Hydrazone.

[1]) Bedeutet: mit n, d. h. gleich vielen Kohlenstoffatomen.

bezw. der entsprechenden Säure. Verfolgt man diese Beziehungen abwärts, indem man dabei von den in der Natur vorkommenden Säuren C_{18}, C_{16}, C_{14} und C_{12} (s. d.) ausgeht, so gelangt man schliesslich zu einer Nonylsäure, welche nach ihrer Synthese unzweifelhaft normal ist; daher sind auch diese Säuren und die davon abzuleitenden Paraffine, Ketone etc. normal.

Man hat z. B. folgende Beziehungen:



Vergleich der Aldehyde und Ketone auf S. 154.

VI. Einbasische fette Säuren.

A. Gesättigte Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Hierzu Tabelle auf S. 156.

Durch Oxydation der primären Alkohole oder der zugehörigen Aldehyde gelangt man zu den einbasischen fetten Säuren, und zwar, wenn man von gesättigten Alkoholen ausgeht, zu den gesättigten einbasischen fetten Säuren, auch Säuren der „aliphatischen Reihe“ genannt, denen sich wieder wie bei den Alkoholen ungesättigte Verbindungen anreihen. Diese Säuren sind *einbasisch*, weil sie nur eine Reihe von Salzen und Estern zu erzeugen vermögen; sie besitzen mithin nur ein ersetzbares Wasserstoffatom. Sie heissen *fette* Säuren, weil manche in den Fetten enthalten sind, andere durch deren Oxydation entstehen.

Die Anfangsglieder der Reihe sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten von stechendem Geruch und ätzender Wirkung, die sich in Wasser leicht lösen und in dieser Lösung stark saure Reaction zeigen. Wasserfreie Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure röthen blaues Lakmuspapier nicht. Die mittleren Glieder riechen unangenehm nach ranziger Butter oder Schweiss; sie sind ölig und in Wasser wenig löslich. Beweglichkeit, Geruch und Löslichkeit nehmen mit wachsendem Kohlenstoffatomgehalt ab. Die höheren Glieder von C_{10} an sind fest, paraffinähnlich, in Wasser unlöslich und schliesslich nicht mehr bei gewöhnlichem Druck, sondern nur noch im Vacuum unzersetzt destillirbar; ihr

Uebersicht der Säuren $C_n H_{2n} O_2$.

		Sm.-P.	S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
Ameisensäure	CH_2O_2	9⁰	99⁰	Undecylsäure	$C_{11}H_{22}O_2$	28⁰	{ 213⁰
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	17⁰	118⁰	Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	43⁰	{ 226⁰
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	fl.	141⁰	Tridecylsäure	$C_{13}H_{26}O_2$	40⁰	{ 236⁰
Buttersäure { normale	$C_4H_8O_2$	0⁰	163⁰	Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	54⁰	{ 248⁰
Buttersäure { Iso-	$C_4H_8O_2$	fl.	154⁰	Pentadecylsäure	$C_{15}H_{30}O_2$	51⁰	{ 257⁰
Valeriansäure, 1. normale	$C_5H_{10}O_2$	fl.	186⁰	Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	62⁰	{ 269⁰
2. gewöhnliche	$C_5H_{10}O_2$	fl.	175⁰	Margarinsäure	$C_{17}H_{34}O_2$	60⁰	{ 277⁰
3. Trimethylessigsäure	$C_5H_{10}O_2$	+ 35⁰	164⁰	Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	69⁰	{ 287⁰
4. Methyläthylessigs.	$C_5H_{10}O_2$	fl.	175⁰	Nondecylsäure	$C_{19}H_{38}O_2$	66⁰	{ 298⁰
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	− 2⁰	205⁰	Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	77⁰	
Heptylsäure [2]	$C_7H_{14}O_2$	− 10⁰	224⁰	Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	76⁰	
Caprylsäure [2]	$C_8H_{16}O_2$	+ 16⁰	236⁰	Lignocerinsäure	$C_{24}H_{48}O_2$	80⁰	
Nonylsäure [2]	$C_9H_{18}O_2$	+ 12⁰	254⁰	Cerotinsäure	$C_{27}H_{54}O_2$	78⁰	
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	+ 31⁰	269⁰ [1] { 202⁰	Melissinsäure	$C_{30}H_{60}O_2$ (?)	90⁰	

[1] { bedeutet: S.-P. unter einem Druck von 100 mm. Von C_6 ab beziehen sich die Siedepunkte auf die normalen Verbindungen.

[2] Man bezeichnet diese Säuren auch als Heptoxyl-, Octoxyl-, Nonoxylsäure etc.

Säurecharakter kommt nicht mehr in ihrer Reaction auf Lakmus, aber nach wie vor in ihrer Fähigkeit, mit Basen Salze zu bilden, zum Ausdruck. In Alkohol und namentlich Aether bleiben sie leicht löslich.

Schmelzpunkts- und Siedepunktsgesetzmässigkeiten s. S. 33 u. 35. Das specifische Gewicht der flüssigen Säuren ist anfangs > 1, von C_3 ab < 1, und nimmt andauernd bis etwa 0,8 ab, indem der Paraffincharakter des Kohlenwasserstoffradicals überwiegend wird.

Vorkommen. Manche Säuren dieser Reihe kommen in der Natur in freier Form vor, häufiger aber als Ester, und zwar a) als Ester einwerthiger Alkohole, *Wachsarten*; b) als Ester des Glycerins, *Glyceride*, in den meisten pflanzlichen und thierischen Fetten und Oelen. Weiteres siehe S. 171.

Bildung. 1. Durch *Oxydation* der primären Alkohole, $C_nH_{2n+1}.OH$, oder der daraus zunächst entstehenden Aldehyde, $C_nH_{2n}O$.

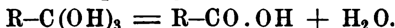
1[a]. Auch aus vielen anderen Verbindungen durch (mit Kohlenstoffabspaltung verbundene) Oxydation, so aus den Ketonen, secundären und tertiären Alkoholen, den höheren Homologen der gleichen Reihe etc.

2. Aus den *Halogenverbindungen*, $C_nH_{2n-1}X_3$, welche die Atomgruppe $-CX_3$ enthalten, sind einige Säuren dargestellt worden, z. B.:



$$HCCl_3 + 4KOH = H.CO_2K + 3KCl + 2H_2O.$$

Man könnte bei dieser Reaction einen Austausch der drei Chloratome gegen drei Hydroxyle erwarten unter Bildung der intermediären Verbindungen $H.C{\equiv}(OH)_3$ resp. $R{-}C(OH)_3$. Solche sind jedoch conform den schon bei den Aldehyden und Ketonen beobachteten Gesetzmässigkeiten nicht existenzfähig, sondern gehen unter Wasserabspaltung in die Säuren über:



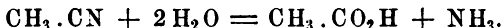
$$R{-}C(OH)_3 = R{-}CO.OH + H_2O.$$

Indessen sind Derivate solcher Verbindungen, welche man als dreiwerthige Alkohole betrachten könnte, und als „Orthosäuren" bezeichnet, bekannt, z. B. der **Orthoameisensäureäthylester**, $HC(OC_2H_5)_3$, eine neutrale, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche, bei 146⁰ siedende Flüssigkeit.

3. Aus den *Cyanverbindungen der Alkoholradicale*, $C_nH_{2n+1}.CN$.

Die aus den Jodiden der Alkoholradicale durch Erhitzen mit Cyankalium dargestellten Cyanide (Nitrile) werden durch

Verseifung in die fetten Säuren und Ammoniak übergeführt, z. B.:



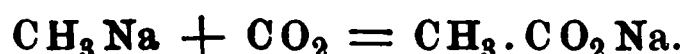
$$CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3.$$

Die Verseifung erfolgt durch Erwärmen mit Kalihydrat, oder Salzsäure, oder z. B. mit einer 66-procentigen Schwefelsäure.

Die Blausäure liefert so Ameisensäure, neben Ammoniak; sie kann daher als das Nitril der ersteren betrachtet werden. Intermediär werden Säureamide gebildet (s. S. 117 und 187).

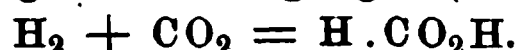
Auf die Wichtigkeit dieser Reaction, durch welche man von einem Alkohol C_n zu der Säure C_{n+1} gelangt, ist bereits früher hingewiesen worden (S. 117). Da man die Säuren, wenn auch nur umständlich, durch Reduction in die entsprechenden Alkohole überführen kann, so ist schrittweise ein synthetischer Aufbau der kohlenstoffreicheren Alkohole aus kohlenstoffärmeren möglich, welcher zumal für die normalen Alkohole von Wichtigkeit ist (*Lieben* und *Rossi*). S. S. 86.

4. Man kann sich die Säuren als bestehend denken aus den Paraffinen $C_{(n-1)}H_{2(n-1)+2}$ und Kohlensäure, z. B. Essigsäure aus $CH_4 + CO_2$, die Ameisensäure aus $H_2 + CO_2$. Diese zwei Bestandtheile lassen sich indirect mit einander vereinigen. So *addirt* sich *Kohlensäure* in der Wärme an Kalium- oder Natriumalkyl (*Wanklyn*, S. 135), z. B.:



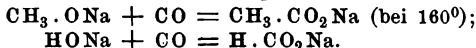
$$CH_3Na + CO_2 = CH_3.CO_2Na.$$

Die Ameisensäure entsteht in analoger Weise aus Wasserstoff und Kohlensäure unter geeigneten Bedingungen (S. 162):



$$H_2 + CO_2 = H.CO_2H.$$

5. Durch Ueberleiten von *Kohlenoxyd* über erhitzte Aetzalkalien oder Alkoholate, $C_nH_{2n+1}.ONa$, z. B.:



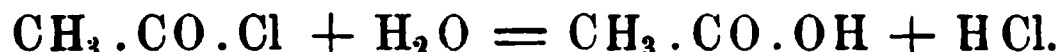
$$CH_3.ONa + CO = CH_3.CO_2Na \text{ (bei } 160^0\text{)};$$
$$HONa + CO = H.CO_2Na.$$

6. Durch Einwirkung von *Phosgen*, $COCl_2$, auf Zinkalkyl entstehen Säurechloride (S. 160), z. B.:



$$COCl_2 + znCH_3 = CH_3.CO.Cl \text{ (Acetylchlorid)} + znCl;$$

durch Zersetzung mit Wasser entstehen daraus die Säuren:



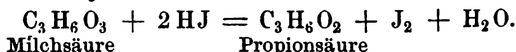
$$CH_3.CO.Cl + H_2O = CH_3.CO.OH + HCl.$$

7. Aus *wasserstoffärmeren* Säuren ($n > 2$) durch directe oder indirecte Wasserstoffzufuhr; z. B. entsteht die Propionsäure, $C_3H_6O_2$, aus Acrylsäure, $C_3H_4O_2$.

Man kann diese Wasserstoffzufuhr u. a. durch Jodwasserstoff und Phosphor, oder indirect durch Addition von Bromwasserstoff und Rückwärtssubstitution bewirken. Ungesättigte Säuren geben auch beim

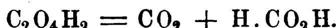
Schmelzen mit Aetzkali hierhin gehörige Säuren; so giebt die Crotonsäure, $C_4H_6O_2$, zwei Molecüle Essigsäure, $C_2H_4O_2$.

8. Aus *Oxysäuren* durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, z. B.:



$$\underset{\text{Milchsäure}}{C_3H_6O_3} + 2\,HJ = \underset{\text{Propionsäure}}{C_3H_6O_2} + J_2 + H_2O.$$

9. Aus vielen *mehrbasischen Säuren* durch partielle Abspaltung von Kohlendioxyd; z. B. entsteht aus Oxalsäure Ameisensäure (s. S. 163):



$$C_2O_4H_2 = CO_2 + H.CO_2H.$$

10. *Acetessigestersynthesen.* Aus Essigsäure können die Homologen $R-CH_2-COOH$ und $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}{>}CH-CO_2H$ dargestellt werden, indem man erstere zunächst in Acetessigester, $CH_3-CO-CH_2-COO.C_2H_5$ (s. d.), verwandelt, in diesen Alkoholradicale einführt und dann die erhaltenen Verbindungen durch concentrirtes alkoholisches Kali rückwärts spaltet. Beim Acetessigester (S. 233 ff.) ist hierauf näher einzugehen.

10[a]. Eine analoge Reaction beruht auf der Verwendung von *Malonsäureester* (s. S. 240).

Trennung. Die natürlichen Fette sind fast stets Glyceride mehrerer Säuren, so dass bei der Verseifung ein Säuregemenge resultirt. Die Zerlegung solcher Gemenge wird bewirkt:

a) durch fractionirte Destillation im stark luftverdünnten Raume; b) durch fractionirte Fällung der in Alkohol gelösten Säuren mit essigsaurer Magnesia (die kohlenstoffreichere Säure wird zuerst niedergeschlagen), mit Chlorcalcium etc.; c) durch fractionirte Lösung: die trockenen Baryumsalze der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure sind verschieden, mit wachsendem Kohlenstoffatomgehalt stark zunehmend, in Alkohol löslich; d) durch fractionirte (partielle) Sättigung und Ueberdestilliren der nicht gebundenen Säure.

Verhalten. 1. *Salze.* Als einbasische Säuren bilden die vorliegenden Säuren neutrale Salze, z. B. $(C_2H_3O_2)Na$.

Indessen giebt es auch *saure* Salze, wegen deren Existenz man geneigt sein könnte, die einbasische Natur der Säuren zu bezweifeln: die sogenannten übersauren Salze. Dieselben sind aber nur aus stark saurer Lösung krystallisirbar, zerfallen durch Wasser und verlieren die überschüssige Säure auch beim Erhitzen. Man darf daher annehmen, dass in ihnen Molecülverbindungen der neutralen Salze mit Säuren vorliegen, in welchen die Säure die Rolle von Krystallwasser spielt. Der ganze übrige chemische Charakter der Säuren beweist ihre Monobasicität.

2. Von den einbasischen Säuren, auch den substituirten, leiten sich in ganz analoger Weise wie von den einwerthigen Alkoholen ausser den Salzen weitere Derivate ab. Das typische

Wasserstoffatom ist austauschbar gegen ein Alkoholradical unter Bildung eines *Esters*, oder gegen ein zweites Säureradical, wodurch ein *Anhydrid* entsteht; ferner ist das Hydroxyl ersetzbar durch ein Halogenatom, zumal Chlor; dadurch entstehen *Chloride* oder Chloranhydride der Säuren. Siehe „Säurederivate“ S. 180.

Beim Austausch des Hydroxyls gegen SH entstehen *Thiosäuren* gegen NH_2 *Amide* etc. Das Chlorid der Essigsäure ist das


Acetylchlorid, $CH_3{-}CO.Cl$,

dasselbe regenerirt schon mit Wasser wieder die Essigsäure. Das Amid derselben ist das


Acetamid, $CH_3{-}CO.NH_2$,

welches auch mit Leichtigkeit die Säure zurückbildet (s. u.).

3. Durch Halogen werden die Säuren substituirt.

4. Durch Erhitzen mit Natronkalk wird Kohlensäure abgespalten („Entcarboxylirung“) und ein Paraffin gebildet (siehe S. 46, C.). Paraffine entstehen auch durch Electrolyse der Alkalisalze der Säuren (S. 47, D. 3).

5. Von Oxydationsmitteln werden die meisten Säuren nur langsam angegriffen, mit Ausnahme der Ameisensäure, welche leicht zu Kohlensäure oxydirbar ist und daher reducirend wirkt.

6. Durch Erhitzen der Kalksalze der Säuren mit ameisensaurem Kalk werden sie zu Aldehyden, durch anhaltendes Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor zu Paraffinen reducirt,

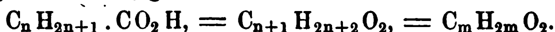
6[a]. Durch trockene Destillation der Kalksalze oder Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid werden sie in die Ketone $(C_{n-1}H_{2n-1})_2CO$ übergeführt.

7. Umwandlung in die Aminbasen C_{n-1}: s. S. 188.

8. Abbau der höheren Säuren: a) mittelst der Ketone: S. 150; b) mittelst der Säureamide: S. 189.

Constitution. Aus den Bildungsweisen (zumal 3, 4 und 6), sowie dem Verhalten (s. o. 3) folgt, dass die Essigsäure und ihre höheren Homologen Alkoholradicale enthalten. Speciell die Ueberführbarkeit der Alkohole in um ein Kohlenstoffatom reichere Säuren mittelst der *Cyanide* ist hierfür beweisend. Letztere enthalten das Alkoholradical an die Cyangruppe $-C{\equiv}N$ gebunden. Bei der Verseifung bleibt das Alkoholradical unverändert, der dreiwerthige Stickstoff wird gegen O'' und (OH)' ersetzt, welche an das Kohlenstoffatom der ursprünglichen Cyangruppe treten und also die Gruppe $-CO_2H, = -C{<}^{O}_{OH}$ bilden.

Mithin ist aller Sauerstoff in den Säuren an ein einziges Kohlenstoffatom in Form der Gruppe CO_2H gebunden. Diese Gruppe, **Carboxyl** genannt, ist charakteristisch für das Vorhandensein saurer Eigenschaften. *Man kann daher die einbasischen Säuren auch als Verbindungen der Alkoholradicale mit Carboxyl betrachten*, gemäss der Schreibweise:

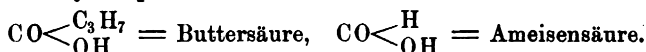


$$C_nH_{2n+1}.CO_2H, = C_{n+1}H_{2n+2}O_2, = C_mH_{2m}O_2.$$

Die Ameisensäure ist dem entsprechend die Wasserstoffverbindung des Carboxyls, $H—CO_2H$.

Je nachdem jenes Alkoholradical primär, secundär oder tertiär ist, unterscheidet man *primäre*, *secundäre* und *tertiäre* Säuren.

Vom hypothetischen Kohlensäurehydrat, $CO(OH)_2$, leiten sich die einbasischen Säuren durch Austausch von Hydroxyl gegen Alkyl resp. Wasserstoff ab:



$$CO<^{C_3H_7}_{OH} = \text{Buttersäure}, \quad CO<^{H}_{OH} = \text{Ameisensäure}.$$

Sie werden auch als organische *Carbonsäuren* bezeichnet. Man kann sie aus den Paraffinen durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Carboxyl ableiten. So ist die Essigsäure Methancarbonsäure etc.

Es steht ausser Zweifel, dass es gerade das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe (das „*typische*" Wasserstoffatom) ist, welches bei der Salzbildung gegen Metall ersetzt wird, denn die vorliegenden Säuren sind alle einbasisch, mithin ist die Anzahl der im Alkoholradical vorhandenen Wasserstoffatome für den Säurecharakter gleichgültig. In den zwei- und höherbasischen Säuren hat man demgemäss zwei oder mehr Carboxyle anzunehmen.

Vergleicht man die Zusammensetzung der primären Alkohole, $R-CH_2.OH$, mit jener der zugehörigen Säuren, $R—CO.OH$ (R=Alkyl oder H), so erscheinen letztere von ersteren durch Austausch der zwei Wasserstoffatome des Carbinols gegen ein Sauerstoffatom abgeleitet. Der Charakter der Ausgangssubstanz wird also durch den Eintritt des electronegativen (acidificirenden) Sauerstoffs völlig verändert.

Es sei daran erinnert, dass *aus der Constitution der Säuren die Constitution der Aldehyde und Ketone*, *der primären und secundären Alkohole*, *des Glycols*, *Aethylens*, *Aethylenbromids abgeleitet wird.*

Die **rationellen Formeln** der vorliegenden Säuren kann man in verschiedener Weise schreiben, je nachdem, welche Umsetzung man verdeutlichen will. Vergl. S. 25.

Die ausser dem Hydroxyl vorhandene Gruppe C_2H_3O oder $CH_3.CO$, das Acetyl, welche den meisten Essigsäurederivaten gemeinsam und wie ein Element durch Austausch in andere Verbindungen einführbar ist, ist das *Radical* der Essigsäure (s. S. 28).

Analog setzen sich die Radicale der Homologen zusammen, z. B. $H.CO$, Formyl; C_3H_5O, Propionyl; C_4H_7O, Butyryl etc.

Man bezeichnet diese Säureradicale oft mit dem Collectivnamen „*Acyle*“ (*Lossen*).

Die Aldehyde können als Wasserstoffverbindungen der Säureradicale, die Ketone als Verbindungen derselben mit Alkoholradicalen aufgefasst werden:

$(CH_3.CO)H$, Aldehyd; $(CH_3.CO).CH_3$, Aceton.

Isomerien. Die Säuren der Essigsäurereihe weisen dieselben Isomeriefälle auf, wie die Alkohole, deren Molecül ein Kohlenstoffatom weniger enthält, denn sie entstehen aus diesen mittelst der Cyanide. So existiren also: eine Propionsäure; zwei Buttersäuren, entsprechend den zwei Propylalkoholen; vier Valeriansäuren, analog den vier Butylalkoholen u. s. f. Für $C_{10}H_{20}O_2$ sind schon 211 Isomere denkbar. Unter allen solchen Isomeren ist stets nur eines eine normale Säure.

Andererseits ist die Anzahl isomerer Säuren mit *n* Kohlenstoffatomen gleich derjenigen der isomeren primären Alkohole von gleicher Kohlenstoffatomzahl.

Ameisensäure, *Acidum formicum,* CH_2O_2, (*Samuel Fischer* und *John Ray* 1670; *Marggraf*). *Vorkommen*: frei in den Ameisen. zumal Formica rufa, in den Processionsraupen (Bombyx processionea), den Borsten der Brennesseln, den Früchten des Seifenbaumes (Sapindus saponaria), in den Tamarinden und Fichtennadeln; in kleiner Menge in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, im Schweisse, im Urin, im Fleischsaft.

Bildung. Aus Cyanwasserstoff, Chloroform, Methylalkohol etc., s. allgemeine Bildungsweisen.

Die Vereinigung von Wasserstoff und Kohlensäure (s. S. 158) vollzieht sich, wenn man deren Gemenge dem Einfluss der dunklen electrischen Entladung aussetzt, oder feuchte Kohlensäure auf Kalium wirken lässt (*Kolbe* und *Schmidt* 1861), oder kohlensaures Ammon etc. mit Natriumamalgam behandelt.

Ameisensäure entsteht ferner bei der trockenen Destillation oder bei der Oxydation verschiedener organischer Substanzen, z. B. Stärke (*Scheele*); auch bei deren Zersetzung durch concentrirte Schwefelsäure (Zucker).

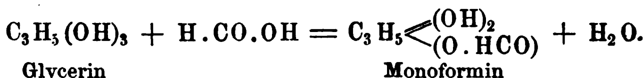
Darstellung. 1. Kohlenoxyd wird von Natronkalk bei 210⁰ unter Bildung von ameisensaurem Natron absorbirt (*Merz*).

2. Durch Erhitzen von Oxalsäure entsteht in kleiner Menge (neben Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser) Ameisensäure, desgleichen durch Einwirkung directen Sonnenlichtes auf ihre mit Uranoxyd versetzte wässerige Lösung:



$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CH_2O_2.$$

Besonders beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin auf 100 bis 110⁰ (*Berthelot*, *Lorin*) tritt dieser Zerfall in Kohlensäure und Ameisensäure ein, welch letztere sich mit dem Glycerin zu einem Ester, **Monoformin** (s. S. 207), vereinigt:



$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} + H.CO.OH = \underset{\text{Monoformin}}{C_3H_5{<}^{(OH)_2}_{(O.HCO)}} + H_2O.$$

Dieses Monoformin wird alsdann entweder durch Kochen mit viel Wasser oder durch Zugabe neuer Oxalsäure (durch deren Krystallwasser) verseift, wobei sich in letzterem Falle unter Kohlensäureabspaltung neue Mengen Monoformin bilden, welche durch weiteren Oxalsäurezusatz wieder verseift werden u. s. f. So kann eine sehr geringe Menge Glycerin beträchtliche Mengen Oxalsäure in Ameisensäure überführen (B. **15**, 928).

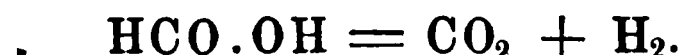
Die wasserfreie Säure entsteht durch Zersetzung ihres Blei- oder Kupfersalzes mit trockenem Schwefelwasserstoff.

Eigenschaften. Farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, in der Kälte fest. Schmelzpunkt + 9⁰, Siedepunkt 99⁰, spec. Gew. 1,22. Riecht durchdringend sauer und stechend nach Ameisen; wirkt stark ätzend und verursacht auf weicheren Hautstellen schmerzhafte Geschwüre. Stärker als Essigsäure. Kräftiges Antisepticum. Zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure glatt in reines Kohlenoxyd und Wasser:



$$CH_2O_2 = CO + H_2O.$$

Die Ameisensäure wirkt stark reducirend:



$$HCO.OH = CO_2 + H_2.$$

Dem entsprechend zerfällt sie beim Erhitzen auf 160⁰ oder in Berührung mit Rhodium in Kohlensäure und Wasserstoff.

Man kann diese Reductionsfähigkeit, durch welche die Ameisensäure sich von allen höheren Homologen unterscheidet, erklären durch ihre nahe Beziehung zur Kohlensäure, und auch zurückführen auf einen Aldehydcharakter, welcher aus der Constitutionsformel (H—O—CHO) herausgelesen werden kann.

Salze. Das **Kalium-**, **Natrium-** und **Ammoniumsalz** bilden Krystalle, die an der Luft zerfliessen. Erstere gehen bei stärkerem Erhitzen unter Wasserstoffentwickelung in oxalsaure Salze über. Das Ammoniaksalz zersetzt sich beim Erhitzen auf 180° in Formamid und Wasser:



$$HCO_2.NH_4 = H.CO.NH_2 + H_2O.$$

Bleisalz, $Pb(HCO_2)_2$: glänzende, schwer lösliche Nadeln.

Kupfersalz, $Cu(HCO_2)_2 + 4H_2O$: blaue, monokline Krystalle.

Das **Silbersalz** bildet weisse Krystalle; seine Lösung scheidet beim Erwärmen Silber aus. Desgleichen erleidet eine Silbernitratlösung beim Erwärmen mit Ameisensäure Reduction.

Quecksilbersalze. Das leicht lösliche Oxydsalz verwandelt sich bei schwachem Erwärmen der Lösung zunächst in das schwer lösliche Oxydulsalz (weisse Blättchen), dann in Quecksilber (charakteristische Reaction).

Quecksilberchlorid wird in wässeriger Lösung durch Ameisensäure zu Quecksilberchlorür reducirt.

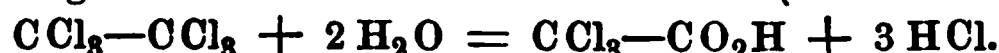
Essigsäure, *Acidum aceticum*, $C_2H_4O_2$.

In verdünnter Form, als roher Weinessig, schon den Alten bekannt. In concentrirtem Zustande von *Stahl* (gegen 1700) dargestellt. Als Holzessig erwähnt von *Glauber* (1648). Zusammensetzung ermittelt von *Berzelius* 1814.

Vorkommen. Salze der Essigsäure finden sich in einigen Pflanzensäften, namentlich von Bäumen, und im Schweiss, in der Milz, den Muskeln und Excrementen von Thieren. Ester der Essigsäure kommen gleichfalls vor, z. B. im Crotonöl das Triacetin (S. 207; s. a. S. 171).

Bildung (s. S. 157 ff.). Tritt als Endproduct bei der Oxydation sehr vieler Verbindungen, auch beim Erhitzen derselben mit Alkalien auf.

Historisch interessant ist die folgende Synthese. Das Perchloräthylen, C_2Cl_4, welches man aus Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4, resp. aus Schwefelkohlenstoff und Chlor darstellt, giebt mit Chlor im Sonnenlicht bei Gegenwart von Wasser Trichloressigsäure, welche offenbar aus zunächst gebildetem Perchloräthan entsteht (*Kolbe* 1843):



$$CCl_3{-}CCl_3 + 2H_2O = CCl_3{-}CO_2H + 3HCl.$$

Letztere Säure geht durch nascirenden Wasserstoff in Essigsäure über (*Melsens*).

Darstellung. 1. *Aus Alkohol.* Der Alkohol geht in verdünnter (bis 15-procentiger) wässeriger Lösung bei Gegenwart stick-

stoffhaltiger Substanzen an der Luft unter der Vermittelung eines mikroskopischen Organismus, der „Essigmutter“ (des Essigpilzes, Mycoderma aceti) langsam in Essigsäure über. Diese sog. „Essiggährung“ tritt ein beim Sauerwerden des Bieres oder Weines, unter Entstehen von Bieressig oder Weinessig.

Der *Essig* ist eine wässerige, meist nur 3- bis 5-procentige Lösung von Essigsäure, welche kleine Mengen Alkohol, höhere Säuren, wie Weinsäure, Bernsteinsäure, und Aethylester der Säuren, etwas Eiweissstoffe etc. enthält. — *Darstellung*: nach dem älteren Verfahren (Frankreich) durch Lagern in halb gefüllten, eichenen Holzfässern, oder nach dem neueren Verfahren der Schnellessigfabrikation (*Schützenbach*).

2. *Aus Holz.* Die trockene Destillation des Holzes (s. S. 88), in gusseisernen Retorten vorgenommen, liefert Gase, z. B. Wasserstoff 15 Proc., Methan 11 Proc., Kohlensäure 26 Proc., Kohlenoxyd 41 Proc., complicirtere Kohlenwasserstoffe 7 Proc., ferner den „Holzessig“, welcher ausser Essigsäure Methylalkohol, Aceton, Homologe der Essigsäure und brenzliche, stark riechende Producte (Empyreuma) enthält, endlich den Holztheer, welcher der Carbolsäure verwandte Producte einschliesst.

Man verarbeitet den Holzessig auf Essigsäure durch Ueberführung in das Natrium- oder Calciumsalz, welche durch Erhitzen (ersteres bis zum Schmelzen, letzteres bis auf 200^0) von Nebenproducten befreit und dann mit Schwefelsäure destillirt werden.

Eigenschaften. Die Essigsäure ist eine stark saure, durchdringend essigsauer riechende Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt zu bei 17^0 schmelzenden grossen Krystallblättern, dem Eisessig. Siedepunkt 118^0, Specif. Gew. (15^0) 1,055. Der Dampf brennt mit blauer Flamme. Beim Mischen mit Wasser tritt Contraction und Steigen des specifischen Gewichtes ein, dessen Maximum dem Hydrat, $CH_3.CO_2H + H_2O = CH_3.C(OH)_3$ (Orthoessigsäure), mit einem Gehalt von 77 Proc. Säure und dem Specif. Gew. 1,075 bei $15{,}5^0$ entspricht; das specifische Gewicht nimmt alsdann bei zunehmender Verdünnung wieder ab, so dass eine 50-procentige Säure ungefähr das specifische Gewicht der 100-procentigen Säure hat. Den Gehalt einer verdünnten Säure bestimmt man unter Berücksichtigung dieses Umstandes durch Aräometer, oder durch Titration. Die Dampfdichte ist in der Nähe des Siedepunktes viel höher, als die Theorie verlangt, über 250^0 aber normal. Die Säure ist hygroskopisch, und beständig gegen Chromsäure und kaltes Kaliumpermanganat.

Sie löst viele organische Verbindungen, auch Phosphor und Schwefel. Sie ist ätzend und erzeugt auf zarten Hautstellen schmerzhafte Wunden.

Uebergang in Methan und Aethan: S. 47 und 48.

Salze. Die Salze der Essigsäure sind in Wasser löslich.

Kaliumacetat, $(C_2H_3O_2)K$, weisse Blätter, zerfliesslich.

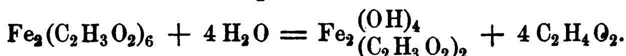
Uebersaures Salz, $(C_2H_3O_2)K + C_2H_4O_2$, krystallisirt aus Eisessig in perlmutterglänzenden Blättchen. Auch ein Salz $(C_2H_3O_2)K + 2C_2H_4O_2$ existirt.

Natriumacetat, $(C_2H_3O_2)Na + 3H_2O$, klare, leicht lösliche, rhombische Prismen (terra foliata tartari crystallisabilis).

Ammoniumacetat, $(C_2H_3O_2)NH_4$, ist dem Kaliumsalz ähnlich. Schweisstreibendes Arzneimittel (Liquor ammonii acetici). Seine Lösung verliert beim Eindampfen Ammoniak. Es giebt beim Destilliren Acetamid (s. d.).

Eisenoxydulacetat, $Fe_2(C_2H_3O_2)_4$, findet als „Eisenbeize“ in der Färberei grosse Verwendung (s. Aluminiumsalz). Das in derselben gleichfalls benutzte normale

Eisenoxydacetat, $Fe_2(C_2H_3O_2)_6$, entsteht beim Mischen von löslichem Eisenoxydsalz mit essigsaurem Natron. Seine Lösung ist tief braunroth; aus derselben wird beim Erhitzen mit viel Wasser ein basisches Salz gefällt:



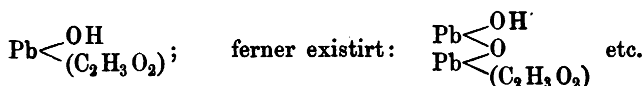
$$Fe_2(C_2H_3O_2)_6 + 4H_2O = Fe_2\begin{matrix}(OH)_4\\(C_2H_3O_2)_2\end{matrix} + 4C_2H_4O_2.$$

Es ist officinell als Liquor ferri acetici.

Das analoge **Aluminiumacetat,** nur in Lösung bekannt, wird als „Rothbeize“ in der Kattundruckerei und Färberei in grosser Menge verbraucht. Seine Verwendung beruht auf seiner leichten Zersetzbarkeit durch Wasser (z. B. beim Dämpfen) und der Verwandtschaft der restirenden Aluminiumverbindung zu den Farbstoffen. In kleinen Mengen als Adstringens gegen Ruhr etc. verwendet.

Bleisalze. 1) Neutrales Bleiacetat, Bleizucker, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$, wird aus Bleiglätte und Essigsäure dargestellt und bildet farblose, glänzende, vierseitige Prismen; giftig, von widerlich süssem Geschmack. Verbindet sich mit weiterem Bleioxyd zu

2) basischen, alkalisch reagirenden Salzen, Bleiessig. Das einfachste basische Salz hat die Zusammensetzung:



Auf zwei Molecüle Essigsäure können bis zu fünf Molecüle Bleioxyd gebunden werden. Verwendung zu *Goulard*'schem Wundwasser, in der Technik zur Bleiweissfabrikation u. s. f.

Kupferacetat, $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$, dunkelgrüne, leicht lösliche Krystalle, bildet basische Salze (Grünspan). Giebt mit arsenigsaurem Kupfer Doppelsalze, z. B. das Schweinfurter Grün.

Silberacetat, $Ag(C_2H_3O_2)$, ist ein sehr charakteristisches Salz der Essigsäure. Glänzende Nadeln.

Nachweis der Essigsäure: 1) Erwärmt man ein Acetat mit Alkohol und Schwefelsäure, so entsteht der angenehm riechende Essigäther; 2) durch das Silbersalz; 3) durch das Auftreten des Kakodylgeruches beim Erhitzen des Natriumsalzes mit arseniger Säure.

Propionsäure, $C_3H_6O_2$, $= CH_3—CH_2—CO_2H$ (*Gottlieb* 1844).

Bildung aus Acrylsäure und aus Milchsäure (s. S. 158 u. 159); aus milchsaurem Kalk auch durch Schizomycetengährung (*Fitz*).

Darstellung durch Verseifung von Aethylcyanid (1847; s. S. 117 u. 157).

Die Propionsäure ist eine der Essigsäure ähnliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 141°.

Sie wird aus der wässerigen Lösung durch Chlorcalcium als Oel abgeschieden, daher der Name (πρῶτος, der erste, und πίων, Fett: erste ölförmige Säure).

Buttersäuren, $C_4H_8O_2$.

1) **Normale Buttersäure** (*Gährungsbuttersäure*, *Propylcarbonsäure*), $CH_3—CH_2—CH_2—CO_2H$.

Vorkommen. Frei im Schweiss, in der Fleischflüssigkeit, im Dickdarminhalt und den festen Excrementen; als Hexylester im Oel der Früchte von Heracleum giganteum, als Octylester in Pastinaca sativa, als Glycerinester (2 Proc.) in der Butter (*Chevreul* 1822).

Bildung (siehe auch allgemeine Bildungsweisen). Entsteht bei der Fäulniss feuchten Fibrins; des Käses, ist daher im Limburger Käse enthalten; bei einer Schizomycetengährung des Glycerins; zumal aber bei Fäulniss und Gährung in neutralen Flüssigkeiten (*Pelouze* und *Gélis*, s. u.). Ferner bei der Oxydation von Albuminaten mit Chromsäure, von Fetten mit Sal-

petersäure, von Coniin etc.; auch bei der trockenen Destillation des Holzes.

Darstellung durch die „Buttersäuregährung" von Zucker oder Stärke bei Gegenwart von Spaltpilzen (Schizomyceten, speciell Bacillus subtilis), und von Calciumcarbonat oder Zinkoxyd, welche die sich bildende freie Säure binden. Es entsteht zunächst Milchsäure (s. d.), dann erst unter Wasserstoffentwickelung Buttersäure.

Dicke Flüssigkeit von unangenehm ranzigem, bei Gegenwart von Ammoniak schweissartigem Geruch, mit Wasser mischbar und aus der wässerigen Lösung aussalzbar. Siedepunkt 163^0. Schwierig oxydirbar.

Das **Calciumsalz,** $Ca(C_4H_7O_2)_2 + H_2O$, bildet glänzende Blättchen, und ist in der Hitze schwerer in Wasser löslich, als in der Kälte (charakteristisch). Bei längerem Erhitzen der gesättigten Lösung verwandelt es sich in das Calciumsalz der Isobuttersäure.

Das **Silbersalz,** $Ag(C_4H_7O_2)$, glänzende Blättchen, ist in Wasser schwer löslich.

2) **Isobuttersäure,** *Dimethylessigsäure*, *Isopropylameisensäure*, $(CH_3)_2{=}CH{-}CO_2H$. Ist in freiem Zustande im Johannisbrot (*Redtenbacher*), in der Wurzel von Arnica montana, als Ester in Pastinaca sativa und im Römisch-Kamillenöl enthalten. Gewinnung aus Isopropylcyanid (*Erlenmeyer*), durch Oxydation des Isobutylalkohols, durch Acetessigestersynthese (S. 233) etc.

Sie ist der Gährungsbuttersäure sehr ähnlich, löst sich aber schwerer in Wasser (1 : 5) und siedet um 9^0 niedriger (154^0). Im Gegensatz zu dieser ist sie durch Chromsäuremischung leicht oxydirbar zu Aceton resp. Essigsäure und Kohlensäure.

Die Existenz der Isobuttersäure wurde von *Kolbe* theoretisch vorausgesehen (1864). Das **Calciumsalz,** $Ca(C_4H_7O_2)_2$, ist, entgegengesetzt seinem Isomeren, in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem.

Valeriansäuren, $C_5H_{10}O_2$.

Alle vier theoretisch möglichen Modificationen existiren.

1) **Normale Valeriansäure,** $CH_3{-}(CH_2)_3{-}CO_2H$, *Propylessigsäure*, aus Normalbutylcyanid (*Lieben* und *Rossi* 1871). Siedepunkt 186^0. Am besten darstellbar aus Propylmalonsäure (siehe Malonsäuresynthesen), durch Abspaltung von Kohlensäure (B. 21, R. 649). In Wasser schwer löslich (1 : 27).

2) **Isovaleriansäure,** *gewöhnliche Valeriansäure*, *Isopropylessigsäure*, *Isobutylameisensäure*, $(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CO_2H$, entsteht aus Isobutylcyanid. Sie findet sich in freiem Zustande

und in Form von Estern im Thierreiche und in vielen Pflanzen, zumal (frei) in den Wurzeln von Valeriana officinalis und Angelica archangelica, aus denen sie durch Auskochen mit Soda gewonnen wird; ferner z. B. im Delphinthran (*Chevreul* 1817), in den Beeren von Viburnum Opulus, im Fussschweiss etc. Die natürliche Säure enthält meist auch active Valeriansäure (s. u.) und ist daher optisch activ. Die Oxydation des Gährungsamylalkohols durch Chromsäuremischung führt zu einem ähnlichen Gemenge. In reinem Zustande ist sie optisch inactiv und siedet bei 175°; sie riecht unangenehm stechend, sauer und nach altem Käse; wirkt ätzend. Findet in der Medicin Verwendung.

3) **Methyläthylessigsäure,** *active Valeriansäure*, *Hydrotiglinsäure*; $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}{>}CH{-}CO_2H$. Findet sich in der Natur (s. o.) und entsteht aus dem linksdrehenden Amylalkohol durch Oxydation; sie ist alsdann rechtsdrehend, während sie, synthetisch z. B. nach der Acetessigesterreaction dargestellt, optisch inactiv ist. Siedepunkt 177°.

4) **Trimethylessigsäure,** *Pivalinsäure*, $(CH_3)_3{\equiv}C{-}CO_2H$. Darstellbar aus tertiärem Butylcyanid (*Butlerow* 1873). Bei gewöhnlicher Temperatur fest (Sm.-P. 35°, S.-P. 164°). Riecht ähnlich der Essigsäure.

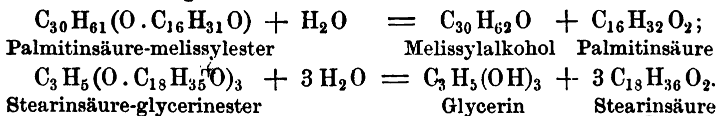
Hexylsäuren, $C_6H_{12}O_2$.

Von Hexylsäuren sind theoretisch acht Isomere denkbar, und bereits sieben bekannt. Unter ihnen ist die wichtigste die

Normale Capronsäure, $CH_3{-}(CH_2)_4{-}CO_2H$ (*Chevreul* 1822), welche sich im Cocosnussöl, Limburger Käse, als Glycerinester in der Ziegenbutter findet, und bei der Buttersäuregährung des Zuckers, wie bei der Oxydation von Eiweisskörpern, höheren Fettsäuren etc., ferner bei indirecter Reduction von Zuckerarten entsteht. Riecht sehr unangenehm und anhaftend nach Schweiss und ranziger Butter. Siedepunkt 205°.

Höhere Fettsäuren.

Die in der Natur vorkommenden höheren Säuren sind normale Säuren und besitzen meist eine *paare* Kohlenstoffatomzahl. Wie bereits S. 157 besprochen, sind sie meist entweder an einwerthige Alkohole oder an den dreiwerthigen Alkohol Glycerin gebunden, und bilden so die Wachsarten einerseits, die Fette und Oele andererseits (s. u.). Man gewinnt sie daraus durch Verseifung, z. B. Kochen mit alkoholischem Kali:



$$C_{30}H_{61}(O \cdot C_{16}H_{31}O) + H_2O = C_{30}H_{62}O + C_{16}H_{32}O_2;$$

Palmitinsäure-melissylester — Melissylalkohol — Palmitinsäure

$$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O)_3 + 3\,H_2O = C_3H_5(OH)_3 + 3\,C_{18}H_{36}O_2.$$

Stearinsäure-glycerinester — Glycerin — Stearinsäure

Die höheren Säuren mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl, C_{11}, C_{13}, C_{15} und C_{17}, sind synthetisch aus den um ein Atom Kohlenstoff reicheren Säuren durch Ueberführung in die Ketone $C_{n-1}H_{2n-1}.CO.CH_3$ und Oxydation der letzteren dargestellt worden (*Krafft*). S. Seite 153.

Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$. Die normale Säure, *Oenanthylsäure*, entsteht durch Oxydation ihres Aldehyds, des Oenanthols (S. 139). Sie besitzt schwachen Fettgeruch.

N.-Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, findet sich als Glycerinester in der Ziegen- und Kuhbutter, dem Cocosnussöl etc. Unter $+16^0$ fest.

N.-Nonylsäure, *Pelargonsäure*, findet sich in Pelargonium roseum. Sie ist aus Normal-Octylalkohol mittelst der Nitrilreaction, ferner durch Oxydation der Oelsäure und des Rautenöls (S. 153) darstellbar.

Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, findet sich in der Ziegenbutter und dem Cocosnussöl; ist auch synthetisch darstellbar. Fest, Sm.-P. 31^0.

Undecylsäure erhält man durch Reduction der Undecylensäure, $C_{11}H_{20}O_2$, welche aus Ricinusöl durch Destillation im Vacuum dargestellt wird.

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$. Im Lorbeeröl, als Glycerinester. Nadeln.

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$. In der Muscatbutter (von Myristica moschata).

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$. Vorkommen: s. f. S. „Palmitin“. Sie ist am vortheilhaftesten aus dem japanischen Pflanzenwachs oder dem Palmöl (Gemisch von Palmitin und Oleïn) zu gewinnen, und entsteht auch durch Schmelzen von Oelsäure oder von Cetylalkohol mit Kalihydrat. Sm.-P. 60^0.

Margarinsäure, $C_{17}H_{34}O_2$, glaubte man früher in den Fetten aufgefunden zu haben. Man hatte aber ein Gemisch der Säuren C_{16} und C_{18} unter Händen (s. S. 35). Die wirkliche Margarinsäure ist synthetisch z. B. aus Cetylcyanid, $C_{16}H_{33}.CN$, gewonnen worden.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$. Vorkommen: s. u. „Stearin“. Sie entsteht u. a. durch Hydriren der Oelsäure, und wird aus der Shea-Butter oder aus Hammeltalg dargestellt. Sm.-P. 68^0.

Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$. Im Erdnussöl (v. Arachis Hypogaea).

Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$. In den Nüssen von Moringa nux Behen.

Lignocerinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$. Im Buchenholztheer; im Erdnussöl.

Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, ist frei der Hauptbestandtheil des Bienenwachses; ihr Cerylester der des chinesischen Wachses. Sie entsteht auch, wie überhaupt die hochmolecularen Säuren, aus dem zugehörigen primären Alkohol durch Schmelzen mit Kalihydrat (Oxydation).

Melissinsäure, $C_{30}H_{60}O_2$ oder $C_{31}H_{62}O_2$. Im Bienenwachs.

Fette und Oele; Wachsarten.

Die meisten thierischen und pflanzlichen *Fette* und *Oele* (Talg, Schmalz, Butter, Palmöl, Olivenöl, Robbenthran etc.) be-

stehen fast ausschliesslich aus einem Gemisch der Glycerinester der

Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure,

welche Ester man kurzweg mit der Endung „in" bezeichnet, also

$C_3H_5(O.C_{16}H_{31}O)_3$, **Palmitin**;
$C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3$, **Stearin**;
$C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)_3$, **Oleïn**.

Palmitin und Stearin sind fest, Oleïn flüssig, so dass der Aggregatzustand des Gemisches durch das Zurücktreten oder Vorwiegen des flüssigen Esters bedingt ist.

Die Erkenntniss der Constitution der Fette etc. verdankt man *Chevreul* (1811).

Die meisten *Wachsarten* sind hingegen Ester einwerthiger Alkohole, und zwar besteht das *Bienenwachs* aus Palmitinsäuremelissylester, $C_{30}H_{61}(O.C_{16}H_{31}O)$, neben freier Cerotinsäure, das *chinesische Wachs* (von Croton Sebiferum, Talgbaum) enthält Cerotinsäurecerylester, also $C_{27}H_{55}(O.C_{27}H_{53}O)$, und das *Wallrath* (Cetaceum, in der Kopfhöhle von Physiter macrocephalus) Palmitinsäurecetylester, also $C_{16}H_{33}(O.C_{16}H_{31}O)$.

Die *Trennung* der Säuren bewirkt man durch fractionirte Krystallisation, oder fractionirte Fällung mit Magnesiumacetat, oder durch fractionirte Destillation ihrer selbst oder ihrer Aethylester im Vacuum etc. Die Oelsäure lässt sich von Palmitin- und Stearinsäure auf Grund der Löslichkeit ihres Bleisalzes in Aether trennen.

Stearinkerzen; Seifen; Pflaster.

Ein Gemisch von Palmitinsäure mit (vorwiegend) Stearinsäure bildet die *Stearinkerzen* des Handels, die gewöhnlich ausserdem, zur Vermeidung krystallinischer Structur, etwas Paraffin oder Wachs enthalten.

Die Kerzenfabrikation beruht auf der Verseifung der festen Fette, besonders des Rindstalgs und Hammeltalgs, mit Wasser und Kalk, oder mit concentrirter Schwefelsäure. Verseifung: s. a. S. 205.

Seifen sind die Alkalisalze der drei Säuren Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, und zwar sind die festen Seifen die Natronsalze, und enthalten vorwiegend feste Säuren, die Schmierseifen hingegen sind die Kalisalze und enthalten vorzugsweise Oelsäure. Durch Kochsalz werden die Kaliseifen in die in der überschüssigen Salzlösung unlöslichen Natronseifen übergeführt („ausgekernt", „ausgesalzen"). Die Kalisalze lösen sich in wenig

Wasser klar auf, dissociiren aber mit viel Wasser in freies Alkali und freie Fettsäure resp. überfettsaures Salz (analog überessigsaurem Kali). Hierauf beruht die Wirkung der Seifen. Die Calcium-, Baryum- und Magnesium-Salze sind in Wasser unlöslich, aber aus Alkohol zum Theil krystallisirbar. Die Bleisalze werden durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser erhalten und bilden die sogenannten **Pflaster** (Bleipflaster).

B. Ungesättigte Säuren, $C_n H_{2n-2} O_2$.

	Sm.-P.	S.-P.		Sm.-P.	S.-P.
Acrylsäure, $C_3H_4O_2$ . .	7⁰	140⁰	Angelicasäure, $C_5H_8O_2$.	45⁰	185⁰
Crotonsäuren, $C_4H_6O_2$ 1a	72⁰	182⁰	Tiglinsäure, $C_5H_8O_2$.	65⁰	198⁰
Crotonsäuren, $C_4H_6O_2$ 1b	fl.	172⁰	Brenzterebinsäure, $C_6H_{10}O_2$		
Crotonsäuren, $C_4H_6O_2$ 2	16⁰	160⁰	Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ . . .	14⁰	

Diese Säuren heissen auch Säuren der Oelsäurereihe. Sie sind den Säuren der gesättigten Reihe, abgesehen von zum Theil namhaften Schmelzpunktsdifferenzen, physicalisch sehr ähnlich und zeigen auch als Säuren vollkommen analoges Verhalten wie jene, unterscheiden sich aber von ihnen charakteristisch durch ihre *Additionsfähigkeit*, indem sie durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff (mittelst Erhitzen mit Jodwasserstoff) oder durch Verbindung mit 1 Mol. Halogenwasserstoff oder Halogen in jene Säuren resp. Substitutionsproducte derselben übergehen. Z. B. wird aus der Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, oder durch Brom Dibromstearinsäure, $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, gebildet.

Ein weiterer Unterschied liegt in ihrer leichten Oxydirbarkeit.

Sie charakterisiren sich hierdurch als Derivate der ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, aus welchen man sie entstanden denken kann durch Ersatz eines Wasserstoffatoms gegen Carboxyl. Man kann sie daher auch *Olefincarbonsäuren* nennen.

Bei Addition von Halogenwasserstoff tritt das Halogen nicht regelmässig an dasjenige Kohlenstoffatom, welches am wenigsten Wasserstoff gebunden hat.

Bildungsweisen. 1) Durch *Oxydation* der zugehörigen ungesättigten Alkohole oder Aldehyde; so die Acrylsäure aus Allylalkohol oder Acroleïn.

2) Aus ungesättigten Alkoholen, resp. deren Jodiden, durch Ueberführung in die *Cyanide* und Verseifung derselben, z. B. Crotonsäure aus Allyljodid (s. S. 174).

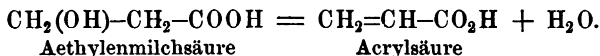
Beide Bildungsweisen sind analog solchen gesättigter Säuren.

3) Aus den **Monohalogensubstitutionsproducten der gesättigten Fettsäuren** durch Erwärmen mit alkoholischem Kali, zuweilen durch blosses Erhitzen mit Wasser.

Diese Reaction ist analog der Bildung der Olefine aus Halogenalkyl; sie tritt ein bei denjenigen substituirten Säuren, welche das Halogen in β-Stellung zum Carboxyl enthalten (siehe S. 177 ff.)

3[a]) Aus ihren Chlor- etc. -substitutionsproducten durch Rückwärtssubstitution, wie Aethan aus Chloräthyl.

4) Aus Säuren der **Milchsäurereihe** durch **Abspaltung von Wasser**, z. B.:



$$CH_2(OH)\text{–}CH_2\text{–}COOH = CH_2{=}CH\text{–}CO_2H + H_2O.$$

Aethylenmilchsäure — Acrylsäure

Diese Reaction entspricht der Bildung der Olefine aus einwerthigen Alkoholen.

Constitution und Isomerien. Die Constitution der ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ ist durch ihre Auffassung als Olefincarbonsäuren gegeben. Es sind also so viele isomere Säuren denkbar, als ungesättigte Alkohole von $n-1$ Kohlenstoffatomen existiren (siehe Bildungsweise 2).

Der Ort der doppelten Bindung wird durch Oxydation ermittelt, welche beim Schmelzen der Säuren mit Alkali, und zwar an der Stelle der doppelten Bindung eintritt (vgl. S. 57) und zu 2 Mol. einbasischer fetter Säure führt, z. B.:



$$CH_3\text{–}CH{=}CH\text{–}CO_2H + 2\,KOH + O = 2\,CH_3\text{–}CO_2K + H_2O.$$

Andere Oxydationsmittel spalten meist in ähnlicher Weise, aber unter weiter gehender Oxydation.

Durch vorsichtige Oxydation hingegen werden einfach die Bestandtheile des Wasserstoffsuperoxyds addirt und es entstehen Dioxysäuren von gleicher Kohlenstoffatomzahl, z. B. aus Oelsäure: Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$.

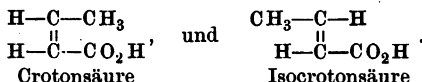
Acrylsäure, *Aethylencarbonsäure*, $C_3H_4O_2$, $= CH_2{=}CH\text{–}CO_2H$ (*Redtenbacher*). Darstellung aus Acroleïn durch Oxydation mit Silberoxyd, oder durch Destillation von β-Jodpropionsäure mit Bleioxyd (vergl. Bildungsweise 3). Sie ist der Propionsäure sehr ähnlich (Sm.-P. + 7°, S.-P. 139 bis 140°) und z. B. mit Wasser mischbar. Polymerisirbar. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie in der Wärme zu Propionsäure reducirt; durch schmelzendes Alkali in Essigsäure und Ameisensäure gespalten.

Crotonsäuren, $C_4H_6O_2$. 1[a]) **Gewöhnliche** oder **feste Crotonsäure,** $CH_3—CH{=}CH—CO_2H$. Vorkommen (neben 1[b]) im rohen Holzessig. Darstellung: Aus Allyljodid mittelst des Cyanides; sie entsteht hierbei statt der eigentlich zu erwartenden isomeren Säure $CH_2{=}CH—CH_2—CO_2H$. Solche anormalen Reactionen pflegt man *Umlagerungen* zu nennen; sie erklären sich durch Annahme einer vorübergehenden Addition und Wiederabspaltung von Atomgruppen oder Atomen, hier von Chlorwasserstoff.

Sie ist ferner leicht darstellbar durch Erhitzen von Malonsäure (s. d.) mit Paraldehyd und Essigsäureanhydrid. Bildet feine, wollige Nadeln oder grosse Prismen. Schmelzpunkt 72°, Siedepunkt 184°. Riecht ähnlich der Buttersäure und ist in Wasser noch ziemlich löslich. Giebt beim Schmelzen mit Kali (2 Mol.) Essigsäure.

1[b]) **Isocrotonsäure,** entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlorisocrotonsäure. Sie ist flüssig, siedet bei 172°, und geht bei 180° in gewöhnliche Crotonsäure über.

Der Isocrotonsäure wurde früher die Formel $CH_2{=}CH—CH_2—CO_2H$ zugeschrieben. Indess zeigt sie chemisch fast das gleiche Verhalten wie die Crotonsäure, z. B. beim Schmelzen mit Kali, und ist mit dieser geometrisch isomer (s. S. 24). Nach *Wislicenus* (Ann. **248**, 281) ist ihre Constitution die folgende (s. a. Chlorcrotonsäure):



2) **Methacrylsäure,** $CH_2{=}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CO_2H}$, kommt im Römisch-Kamillenöl in geringer Menge vor. Schmelzpunkt 15°. Riecht nach faulen Pilzen. Giebt beim Schmelzen mit Kali Propionsäure und Ameisensäure.

Angelicasäure, $C_5H_8O_2$, $= CH_3—CH{=}C(CH_3)—CO_2H$, findet sich in der Angelicawurzel und neben der stereoisomeren **Tiglinsäure** im Römisch-Kamillenöl (vergl. Ann. **250**, 240, 251). Schmelzpunkt 45°.

Brenzterebinsäure, $C_6H_{10}O_2$, $= (CH_3)_2{=}C{=}CH—CH_2—CO_2H$, entsteht bei der Destillation der Terebinsäure (s. d.).

Untersuchungen über diese ungesättigten Säuren: *Fittig*, Ann. **188**, 42; **195**, 56, 128; **255**, 1, 275 etc.; *Wislicenus*, l. c.

Undecylensäure, $C_{11}H_{20}O_2$, aus Ricinusöl (s. Undecylsäure).

Die **Oelsäure**, $C_{18}H_{34}O_2$ (*Chevreul*), ist als Oleïn namentlich in den fetten Oelen (Olivenöl, Mandelöl, Fischthran) enthalten. Farbloses, in der Kälte zu weissen Nadeln erstarrendes Oel. Schmelzpunkt 14°. Nicht ohne Zersetzung flüchtig. Geruch- und geschmacklos und indifferent gegen Lackmus, wird aber an der Luft rasch durch Oxydation gelb und sauer, und nimmt ranzigen Geruch an. Giebt bei der Reduction die (gesättigte)

Stearinsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat die Säuren $C_{16}H_{32}O_2$ und $C_2H_4O_2$; bei Oxydation mit Salpetersäure die Säuren $C_2H_4O_2$ bis $C_{10}H_{20}O_2$ neben zweibasischen Säuren. Salpetrige Säure verwandelt sie in die isomere krystallisirte *Elaïdinsäure* (Sm.-P. 45⁰).

Die Constitution entspricht wahrscheinlich der Formel:



$$CH_3—(CH_2)_{13}—CH=CH—CH_2—CO_2H.$$

Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, im Rüböl (Brassica campestris). Sm.-P. 33⁰.

Verwandt sind die zur folgenden Reihe gehörige **Linolsäure,** $C_{18}H_{32}O_2$, welche als Glycerinester in den trocknenden Oelen (Leinöl, Hanföl, Nussöl) enthalten ist, und

Ricinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, deren Glycerinester das Ricinusöl bildet. Letztere Säure ist eine weisse Krystallmasse vom Schmelzpunkt 16 bis 17⁰. Sie ist ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial zur Darstellung von Oenanthol (somit Heptyl-alkohol und -säure), Undecylensäure (somit N.-Nonylsäure und Undecylsäure), Caprylalkohol und Sebacinsäure. Die bei der Behandlung von Ricinusöl mit Schwefelsäure entstehende sogenannte Ricinusölsulfosäure findet in der Türkischrothfärberei ausgedehnte Verwendung.

C. Propiolsäurereihe, $C_nH_{2n-4}O_2$.

Die Säuren dieser Reihe enthalten wiederum zwei Atome Wasserstoff weniger als die der vorigen, und sind als Carbonsäuren der Acetylenkohlenwasserstoffe zu betrachten, z. B. Propiolsäure, $CH\equiv C—CO_2H$, als Acetylencarbonsäure. Demgemäss können sie aus den Natriumderivaten der Acetylene durch Addition von Kohlensäure entstehen (analog Bildungsweise 4 der gesättigten Säuren, S. 158).

Sie sind den vorher beschriebenen ungesättigten Säuren sehr ähnlich, aber von ihnen unterschieden durch ihre Fähigkeit, zunächst zwei, im Ganzen vier einwerthige Atome Wasserstoff oder Halogen zu addiren, sowie zum Theil mit ammoniakalischer Silber- und Kupferlösung explosive Verbindungen zu geben (s. S. 63 u. 97).

Propiolsäure, *Propargylsäure,* $C_3H_2O_2$, $= CH\equiv C—CO_2H$, entspricht dem Propargylalkohol und entsteht aus Acetylendicarbonsäure (S. 243) beim Erwärmen des sauren Kalisalzes in wässeriger Lösung (B. 18, 677). Sie ist der Propionsäure physicalisch sehr ähnlich, bildet unter 6⁰ seidenglänzende Krystalle und siedet bei 144⁰. In Wasser und Alkohol leicht lös-

lich. Bräunt sich an der Luft. Giebt selbst in verdünnten Lösungen den charakteristischen explosiven Silberniederschlag.

Tetrolsäure, $C_4H_4O_2$. Aus β-Chlorcrotonsäure durch Kalilauge. Farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 76⁰.

Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$. Im Safte unreifer Vogelbeeren.

Undecolsäure, $C_{11}H_{18}O_2$, **Palmitolsäure,** $C_{16}H_{28}O_2$, **Stearolsäure,** $C_{18}H_{32}O_2$, **Behenolsäure,** $C_{22}H_{40}O_2$, entstehen aus den entsprechenden ungesättigten Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$.

Anhang. Eine **Diacetylenmonocarbonsäure,** $CH{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CO_2H$, scheint zu existiren (B. 18, 681).

D. Halogensubstitutionsproducte der einbasischen Säuren.

Die gesättigten einbasischen Säuren liefern bei der Einwirkung von Chlor oder Brom Substitutionsproducte, z. B.:

	Sm.-P.	S.-P.		Sm.-P.	S.-P.
$CH_3{-}CO_2H$ Essigsäure	17^0	118^0	$CH_3{-}CH_2{-}CO_2H$ Propionsäure	fl.	140^0
$CH_2Cl{-}CO_2H$ Monochloressigsäure	62^0	186^0	$CH_3{-}CHCl{-}CO_2H$ α-Chlorpropionsäure	fl.	186^0
$CHCl_2{-}CO_2H$ Dichloressigsäure	fl.	191^0	$CH_2Cl{-}CH_2{-}CO_2H$ β-Chlorpropionsäure	40^0	
$CCl_3{-}CO_2H$ Trichloressigsäure	52^0	195^0	$C_2H_3Br_2{-}CO_2H$ Dibrompropionsäuren etc.		

Auch von den wasserstoffärmeren Säuren leiten sich solche Substitutionsproducte ab (S. 177).

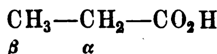
Diese Verbindungen sind *nach wie vor einbasische Säuren*, welche oft mit ihrer Muttersubstanz noch grosse Aehnlichkeit haben, und dieselbe an Acidität übertreffen. Da ihre Säurenatur unverändert geblieben ist, enthalten sie noch die Carboxylgruppe; das Halogen ist daher an die Stelle von Wasserstoffatomen der Kohlenwasserstoffradicale getreten. Man kann sie auch auffassen als Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe, in welchen ein H-atom gegen Carboxyl ersetzt ist:

$CH_3.Cl$, Chlormethyl; $CH_2Cl(CO_2H)$, Chloressigsäure.

Dieser Auffassung entsprechen auch die Bildungsweisen und Eigenschaften dieser substituirten Säuren. Während sie als

Säuren ein den nicht substituirten Säuren ganz analoges Verhalten zeigen, also Salze, Ester, Chloride, Anhydride und Amide bilden können, zeigen sie dieselbe leichte Beweglichkeit und Austauschbarkeit ihrer Halogenatome wie die Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe (s. S. 68).

Isomerien und Constitution. Während jedesmal nur eine Mono-, Di- und Trihalogenessigsäure existirt, sind je zwei isomere Monohalogenpropionsäuren (siehe Tabelle) bekannt. Es erklärt sich dies leicht daraus, dass in der Propionsäure:



$$\underset{\beta}{CH_3}—\underset{\alpha}{CH_2}—CO_2H$$

die zwei α- und die drei β-Wasserstoffatome nicht gleichartig gebunden sind, indem jene an einem dem Carboxyl benachbarten (α)-, diese an dem entfernteren (β)-Kohlenstoffatom sich befinden. Theoretisch sind daher in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen die folgenden zwei Isomeren denkbar:



$CH_3—CHX—CO_2H$ und $CH_2X—CH_2—CO_2H$.
α-Halogenpropionsäure β-Halogenpropionsäure

Diese beiden Säuren gehen durch Austausch von Halogen gegen Hydroxyl in zwei isomere Milchsäuren (s. d.) über:



$CH_3—CH(OH)—CO_2H$ und $CH_2(OH)—CH_2—CO_2H$,

und zwar die α-Säure in die gewöhnliche, die β-Säure in die sogenannte Aethylenmilchsäure.

Nun ergiebt sich die *Constitution* dieser beiden Milchsäuren aus ihren Bildungsweisen (S. 214 ff.). Hierdurch ist auch der Ort des Halogens in den substituirten Propionsäuren bestimmt.

Allgemein bezeichnet man diejenigen substituirten Säuren, welche das Halogen an das dem Carboxyl benachbarte α-Kohlenstoffatom gebunden enthalten, als α-Säuren, die anderen als β-, γ- etc. Säuren, indem man die von dem Carboxyl aus auf einander folgenden Kohlenstoffatome der Reihe nach als α, β, γ etc. bezeichnet.

Man unterscheidet daher z. B. α-, β- und γ-Chlorbuttersäure; ferner $\alpha\alpha$-, $\alpha\beta$-, $\beta\beta$-Dibrompropionsäure etc.; als Derivate der Acrylsäure die α-Chloracrylsäure, $CH_2{=}CCl—CO_2H$, und die β-Chloracrylsäure, $CHCl{=}CH—CO_2H$; als Derivate der Crotonsäure die α-Chlorcrotonsäuren, $CH_3—CH{=}CCl—CO_2H$, und die β-Chlorcrotonsäuren,



$CH_3—CCl{=}CH—CO_2H$, u. s. f.

Die Chlor- und Bromcrotonsäuren sind jedesmal in zwei geometrisch isomeren Formen bekannt (A. **248**, 281), zwei leiten sich von der Crotonsäure, die anderen zwei von der Isocrotonsäure ab.

Eine *gechlorte Ameisensäure*, $Cl—CO_2H$, ist nicht existenzfähig; Derivate: siehe Chlorkohlensäure.

Bildung. a) Der gesättigten substituirten Säuren:

1) Durch directe Substitution mittelst Chlor oder Brom, zweckmässig unter Zusatz von Phosphor.

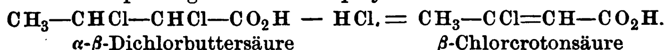
Hierbei tritt das Halogen in die α-Stellung zum Carboxyl.

Die Trimethylessigsäure, $(CH_3)_3\equiv C–CO_2H$, welche kein Wasserstoffatom in α-Stellung enthält, wird daher durch Brom nicht substituirt (B. **23**, 1594).

2) Aus Oxysäuren (Glycolsäurereihe) durch Phosphorpentachlorid, Bromwasserstoff etc.

3) Durch Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff an die ungesättigten Säuren.

b) Der ungesättigten substituirten Säuren: z. B. durch Halogenwasserstoff-Abspaltung aus di- oder polybromirten etc. Säuren:



$$CH_3—CHCl—CHCl—CO_2H — HCl = CH_3—CCl{=}CH—CO_2H.$$

α-β-Dichlorbuttersäure β-Chlorcrotonsäure

Verhalten. 1) Die α-monohalogensubstituirten Säuren tauschen das Halogen leicht gegen Hydroxyl aus (s. S. 213). Dieser Austausch tritt bei den monochlorsubstituirten Säuren schwerer als bei den analogen Brom- und Jod-Verbindungen ein, aber leichter wie bei Chloralkyl, und wird durch feuchtes Silberoxyd, oft aber schon durch Kochen mit Wasser bewirkt (A. **200**, 75):

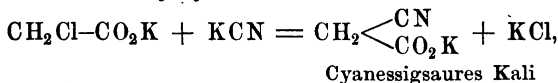


$$\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CO_2H\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CO_2H\end{matrix} + HCl.$$

Monochloressigsäure Glycolsäure

β-Halogensäuren hingegen verlieren beim Kochen mit Wasser Halogenwasserstoff und bilden ungesättigte Säuren (neben Kohlensäure und Olefinen C_{n-1}). γ-Halogensäuren zerfallen unter diesen Bedingungen (auch schon mit kalter Sodalösung) in Chlorwasserstoff etc. und ein Lacton, d. i. ein Anhydrid einer γ-Oxysäure (siehe diese). *Fittig*, Ann. **208**, 116.

2) Beim Erhitzen der Monohalogenproducte mit Cyankalium entstehen *Cyanfettsäuren*:

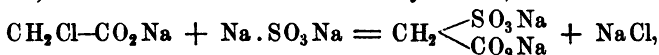


$$CH_2Cl–CO_2K + KCN = CH_2<\begin{matrix}CN\\CO_2K\end{matrix} + KCl,$$

Cyanessigsaures Kali

d. h. Verbindungen, welche einerseits einwerthige Säuren, andererseits Cyanide, also Nitrile von Säuren sind und folglich durch Verseifung zweibasische Säuren (s. d.), im vorliegenden Falle Malonsäure, $CH_2<\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$, liefern.

3) Mit Natriumsulfit bilden sie *Sulfosäuren*, z. B.:



$$CH_2Cl{-}CO_2Na + Na.SO_3Na = CH_2{<}\begin{matrix}SO_3Na\\ CO_2Na\end{matrix} + NaCl,$$

Sulfoessigsaures Natron

Verbindungen, welche abgesehen von ihrem durch das Carboxyl bedingten Säurecharakter echte Sulfosäuren, wie Aethylsulfosäure, und somit im Ganzen zweibasische Säuren sind. Ihre Sulfogruppe ist indess durch Kochen mit Alkalien gegen Hydroxyl austauschbar.

4) Mit Silbernitrit entstehen unter geeigneten Bedingungen *Nitroderivate* der Fettsäuren, daraus bei der Reduction Amidosäuren (S. 218).

4a) Auch Isonitrosoderivate der Fettsäuren, z. B. α-Isonitrosopropionsäure, $CH_3{-}C(N.OH){-}CO_2H$, sind bekannt; sie entstehen aus Ketonsäuren (s. diese), z. B. Brenztraubensäure, $CH_3{-}CO{-}CO_2H$, durch Hydroxylamin, und liefern bei der Reduction Amidosäuren.

Die sub 2) bis 4) erwähnten Substanzen sind als Derivate der Alkoholsäuren (s. diese) zu betrachten, wie auch die Nitroalkyle, Alkylcyanide, Alkylsulfosäuren Alkoholderivate sind.

Die *gechlorten Essigsäuren* bilden sich durch directe Substitution der Essigsäure oder besser des Acetylchlorids (wobei zunächst gechlorte Acetylchloride entstehen). Man trennt sie durch Destillation.

Die **Monochloressigsäure** erhält man durch Chloriren von Eisessig, zweckmässig bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid oder Schwefel. Rhombische Prismen oder Tafeln. Aetzt die Epidermis.

Die **Dichloressigsäure** stellt man bequemer dar durch Erwärmen von Chloralhydrat mit Cyankalium (B. **10**, 2120); die

Trichloressigsäure durch Oxydation des Chloralhydrats mit Salpetersäure. Erstere zersetzt sich mit kochendem Alkali zu Oxalsäure und Essigsäure, letztere zu Chloroform und Kohlensäure.

Rückwärtssubstitution verwandelt die Trichloressigsäure (auch die Mono- und Dichloressigsäure) wieder in Essigsäure (*Melsens* 1842).

α-Chlorpropionsäure, $CH_3{-}CHCl{-}CO_2H$, wird erhalten aus Milchsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Zersetzung des entstandenen Lactylchlorids, $CH_3{-}CHCl{-}COCl$, mit Wasser.

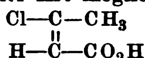
β-Jodpropionsäure, $CH_2J{-}CH_2{-}CO_2H$, stellt man dar aus Glycerinsäure, $CH_2(OH){-}CH(OH){-}CO_2H$ (s. diese), durch Jodphosphor (Austausch von 2 OH gegen 2 J und von J gegen H); auch aus Acrylsäure und Jodwasserstoff. Farblose, sechsseitige Tafeln von eigenthümlichem Geruch, Schmelzpunkt 82°.

Sulfoessigsäure, $CH_2(SO_3H){-}CO_2H$ (+ $1\frac{1}{2}H_2O$), zerfliessliche Säulen, bildet gut krystallisirende Salze.

Cyanessigsäure, $CH_2(CN){-}CO_2H$, ist eine krystallinische, bei 65° bis 66° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Substanz, welche beim Verseifen Malonsäure liefert (s. v. S.).

Die zwei **Cyanpropionsäuren** gehen durch Verseifung in die beiden Bernsteinsäuren über.

Chlor- und *Bromcrotonsäuren*. Bildung und Isomerien: siehe S. 177 ff. Die **β-Chlorcrotonsäure,** Schmelzpunkt 94°, entsteht durch Addition von Chlorwasserstoff zu Tetrolsäure, und muss nach *Wislicenus*, da ein „Aufklappen" zweier mit einer Fläche sich deckenden Tetraëder zu einem Gebilde, in welchem sie nur mit einer Kante zusammenhängen, nur in einer Art möglich ist, die Constitution:



besitzen (wobei die β-Stellung des Chlors leicht beweisbar ist). Da durch Ersetzung des Chlors gegen Wasserstoff feste Crotonsäure entsteht, so folgt daraus die S. 174 gegebene Stereo-Constitution der letzteren. — Die stereoisomere

β-Chlorisocrotonsäure entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester und Behandeln des Products mit Wasser.

VII. Säurederivate.

Uebersicht

$C_2H_5 . OH$	Alkohol	$C_2H_3O . OH$	Essigsäure
$C_2H_5 . ONa$	Natriumäthylat	$C_2H_3O . ONa$	Natriumacetat
$C_2H_5 . O . (C_2H_5)$	Aethyläther	$C_2H_3O . O . (C_2H_5)$	Essigsäureäthylester
oder $\frac{C_2H_5}{C_2H_5}>O$		$\frac{C_2H_3O}{C_2H_3O}>O$	Essigsäureanhydrid
$C_2H_5 . Cl$	Aethylchlorid	$C_2H_3O . Cl$	Acetylchlorid
$C_2H_5 . SH$	Mercaptan	$C_2H_3O . SH$	Thioessigsäure
$C_2H_5 . NH_2$	Aethylamin	$C_2H_3O . NH_2$	Acetamid

Diese Derivate entstehen nach theilweise vollkommen analogen Bildungsweisen wie die entsprechenden Alkoholabkömmlinge, sind aber von ihnen charakteristisch verschieden durch ihre geringere Beständigkeit gegen verseifende Mittel (s. u.).

Eine weitere Anzahl von Derivaten: *Amid-* und *Imidchloride*, *Thiamide* und *Imidothio*verbindungen, sowie *Amidine* sind den Säuren eigenthümlich:

$CH_3—CCl_2—NHR$	Amid-chloride	$CH_3—C(NH)OH$	Imidoverbndgn.
$CH_3—CCl{=}NR$	Imid-chloride	$CH_3—C(NH)SR$	Imidothiovbdgn.
$CH_3—CS—NH_2$	Thiamide	$CH_3—C(NH)(NH_2)$	Amidine

(R bedeutet ein Alkoholradical oder z. B. die analoge Gruppe C_6H_5, Phenyl [s. arom. Vbdgn.])

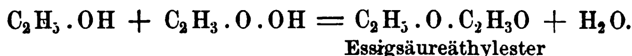
Auch sie sind alle durch leichte Verseifbarkeit charakterisirt.

A. Ester der Fettsäuren.

Durch Ersetzung des typischen Wasserstoffs gegen ein Alkoholradical leiten sich von den Fettsäuren Ester ab, die in ihren Eigenschaften den Estern der Mineralsäuren vollkommen analog sind und auch nach analogen Methoden entstehen.

Da sie den Salzen der Säuren entsprechen, so werden sie oft analog bezeichnet, z. B. Essigsäureäthylester = „Aethylacetat".

Bildungsweisen. 1) Durch *directe* Einwirkung der Säure auf den Alkohol:



$$C_2H_5.OH + C_2H_3.O.OH = C_2H_5.O.C_2H_3O + H_2O.$$

Essigsäureäthylester

Nur wenige Säuren setzen sich mit Alkohol ohne weiteres im Sinne dieser Gleichung in beträchtlichem Maasse um, analog dem für die Mineralsäuren Seite 108 Dargelegten.

Zur **Darstellung** der Ester hat man daher dafür Sorge zu tragen, dass eine Rückwärtsverseifung schon gebildeten Esters verhindert wird, was durch die S. 108 angegebenen Verfahren erreicht wird. Besonders gebräuchlich ist die Methode der Esterificirung durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in das Gemisch von Säure und Alkohol. Desgleichen erhält man Ester direct aus den Säurenitrilen durch Einleiten von Salzsäure in deren erwärmte alkoholische Lösung.

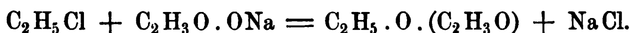
Die Grenze der Esterbildung entspricht dem *Guldberg-Waage*'schen Gesetz der Massenwirkung (*Berthelot*, *Menschutkin*).

2) Durch Einwirkung der *Säurechloride* auf die *Alkohole* oder deren Natriumverbindungen (vgl. S. 108):



$$C_2H_3O.Cl + C_2H_5.OH = C_2H_3O.O.(C_2H_5) + HCl.$$

3) Durch Einwirkung der *Halogenalkyle* auf die *Salze* der Säuren (vergl. S. 108):



$$C_2H_5Cl + C_2H_3O.ONa = C_2H_5.O.(C_2H_3O) + NaCl.$$

Desgleichen erhält man Ester durch Erhitzen der fettsauren Salze mit alkylschwefelsauren Salzen.

Eigenschaften. Die Ester der einbasischen Fettsäuren sind meist unzersetzt flüchtige, neutrale Flüssigkeiten, welche nur bei geringer Kohlenstoffatomzahl in Wasser löslich sind

(Essigäther 1 : 14). Durch Erhitzen, meist Ueberhitzen, mit *Wasser* wie durch *Kochen mit Alkalien* oder *Säuren* werden die Ester wieder in ihre Componenten *verseift*.

Häufig genügt zur Verseifung Vermischen des Esters mit alkoholischem Alkali oder längeres Stehen desselben mit Wasser.

Die Säureester sind sehr reactionsfähige Körper, indem sie leicht die Gruppe (OR) gegen eine andere Gruppe austauschen; so geben sie beispielsweise mit Ammoniak die Säureamide (S. 187). Phosphorpentachlorid spaltet in die Chloride des Alkohols und der Säure, indem der Hydroxylsauerstoff gegen zwei Atome Chlor ausgetauscht wird.

Viele Ester werden wegen ihres angenehmen Aromas als Fruchtäther, Fruchtessenzen fabrikmässig dargestellt.

Natriummethylat vermag sich an Säureester zu addiren unter Bildung unbeständiger Producte: $R{-}C\begin{matrix} /ONa \\ -OCH_3 \\ \backslash OR \end{matrix}$ (B. 20, 646).

Gewisse Säureester zeigen mit einander doppelten Austausch, derart, dass sie die Alkoholradicale auswechseln (B. 23, R. 468).

Ameisensäureäthylester, $H.CO.OC_2H_5$. Siedepunkt 55°. Dient zur Fabrikation von künstlichem Rum oder Arrak.

Essigsäureäthylester, $C_2H_3O.OC_2H_5$ (Essigäther), Siedepunkt 75°, wird als Medicament innerlich verwendet.

Essigsäureamylester, $C_2H_3O.OC_5H_{11}$, Siedepunkt 148°. Seine alkoholische Lösung bildet den Birnenäther.

Buttersäureäthylester bildet den Ananasäther.

Isovaleriansäureïsoamylester, Siedepunkt 196°, findet als Aepfelöl, Aepfeläther, Verwendung.

Palmitinsäurecetylester, $C_{16}H_{31}O_2(C_{16}H_{33})$, **Cerotinsäurecerylester,** $C_{27}H_{53}O_2(C_{27}H_{55})$, und **Palmitinsäuremelissylester,** $C_{16}H_{31}O_2.(C_{30}H_{61})$: s. Wachsarten (S. 171).

Monochloressigsäureäthylester, $CH_2Cl{-}CO_2(C_2H_5)$, Siedepunkt 145°.

Werden die Ester der hochmolecularen Säuren nicht im Vacuum, sondern bei gewöhnlichem Druck destillirt, so zerfallen sie in Olefine (s. S. 58) und Fettsäuren.

Isomerien. *Alle Ester* der verschiedenen einwerthigen gesättigten Alkohole und Säuren, falls nur ihre Kohlenstoffatome eine *gleiche* Summe ergeben, sind *isomer*. Z. B. ist Buttersäure-

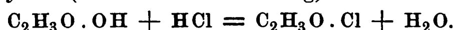
methylester isomer sowohl mit Propionsäureäthylester, als auch mit Essigsäurepropyl- und Ameisensäurebutylester. Ausserdem sind *alle Ester isomer* mit den *einbasischen Säuren*, welche gleich viele Kohlenstoffatome enthalten; z. B. die obigen Ester isomer mit der Valeriansäure (Metamerie, s. S. 102).

Weitere Isomerien kommen hinzu, wenn das eine Mal der Alkohol, das andere Mal die Säure ungesättigt ist; z. B. sind isomer Allylpropionat und Propylacrylat.

B. Chloride der Säureradicale.

Unter den Halogenverbindungen der Säureradicale sind diejenigen des Chlors, „Säurechloride“ oder „-chloranhydride“, die wichtigsten.

Bildung. 1) Aus der Säure und Chlorwasserstoff mittelst Phosphorsäureanhydrid (nur theoretisch wichtig):



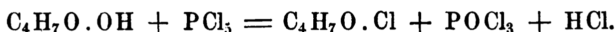
$$C_2H_3O.OH + HCl = C_2H_3O.Cl + H_2O.$$

2) Durch Einwirkung von Chlor auf die Aldehyde (desgl.):



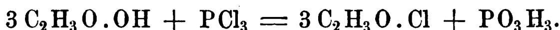
$$CH_3.CHO + Cl_2 = CH_3.COCl + HCl.$$

3) Durch Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Säuren oder ihre Salze:



$$C_4H_7O.OH + PCl_5 = C_4H_7O.Cl + POCl_3 + HCl.$$

Man trennt das Säurechlorid vom gebildeten Phosphoroxychlorid durch fractionirte Destillation. Bei der Essigsäure verwendet man zweckmässig Phosphortrichlorid, welches man mit der freien Säure auf dem Wasserbade erwärmt:



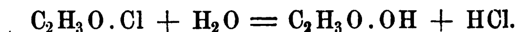
$$3\,C_2H_3O.OH + PCl_3 = 3\,C_2H_3O.Cl + PO_3H_3.$$

Man kann auch Phosphoroxychlorid auf die Alkalisalze der Säuren einwirken lassen; bei Ueberschuss der letzteren entstehen Säureanhydride (S. 185).

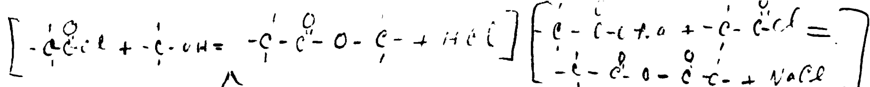
4) Einige Säurebromide entstehen aus Bromderivaten der Olefine durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft; z. B. $CBr_2{=}CH_2$ liefert Bromacetylbromid, $CH_2Br{-}COBr$.

5) Aus $COCl_2$ (Phosgen) und Zinkalkyl (s. S. 158).

Eigenschaften. Stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeiten, welche unzersetzt destillirbar sind und sich mit Wasser, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur, rückwärts zersetzen in die zugehörige Säure und Salzsäure:



$$C_2H_3O.Cl + H_2O = C_2H_3O.OH + HCl.$$



Mit Alkohol und Alkoholaten setzen sie sich um zu Estern (s. S. 181), mit den Salzen der Säuren zu Anhydriden, mit Ammoniak zu Amiden. Durch Natriumamalgam werden sie zu Aldehyden und Alkoholen reducirt. Mit Zinkalkyl geben sie je nach den Versuchsbedingungen Ketone oder tertiäre Alkohole.

Durch Behandeln mit Cyansilber entstehen die *Cyanide der Säureradicale* (z. B. aus Acetylchlorid das **Acetylcyanid**, $CH_3.CO.CN$), welche für die Synthese von Ketonsäuren (siehe diese) Wichtigkeit haben, indem sie durch concentrirte Salzsäure wie die Cyanide der Alkoholradicale unter Umwandlung von —CN in —CO.OH verseift werden. Verdünnte Salzsäure hingegen spaltet wieder in die ursprüngliche Säure und Cyanwasserstoff.

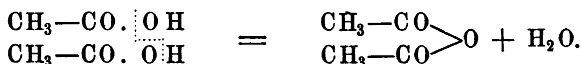
Acetylchlorid, $CH_3.COCl$, ist eine leicht bewegliche, farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 55° und dem Specif. Gew. 1,13 bei 0°. Setzt sich mit Wasser energisch, unter Aufkochen, um, desgleichen unter explosionsartigen Erscheinungen mit starkem Ammoniak. Ist ein ausserordentlich wichtiges Reagens, indem es zur Ueberführung von Alkoholen und primären und secundären Aminen in ihre Essigsäurederivate dient und so häufig über den chemischen Charakter einer zu untersuchenden Substanz Aufschluss giebt (s. S. 124).

Die dem Acetylchlorid homologen Verbindungen **Propionylchlorid**, $C_2H_5.COCl$, **Butyrylchlorid**, $C_3H_7.COCl$, **Isovalerylchlorid**, $C_4H_9.COCl$, **Palmitylchlorid**, $C_{15}H_{31}.COCl$, u. a. existiren, desgleichen z. B. **Acetylbromid** (Siedepunkt 81°) und **Acetyljodid.** Hingegen ist das Chlorid der Ameisensäure ($H.COCl$) unbekannt, da es bei den Versuchen zur Darstellung sofort in Kohlenoxyd und Salzsäure zerfällt.

Chloride substituirter Säuren sind **Monochloracetylchlorid**, $CH_2Cl-COCl$ (S.-P. 106°), und **Lactylchlorid**, $CH_3-CHCl-COCl$.

C. Säureanhydride.

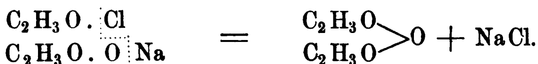
Den einbasichen fetten Säuren entsprechen Anhydride, welche sich aus zwei Molecülen durch Abspaltung eines Molecüls Wasser ableiten, z. B.:



$$\begin{matrix} CH_3-CO.OH \\ CH_3-CO.OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}\!\!>O + H_2O.$$

Sie können auch aufgefasst werden als Oxyde der Säureradicale, z. B. $(C_2H_3O)_2O$ = Acetyloxyd.

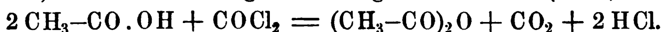
Darstellung. 1) Sie entstehen aus den Säuren meist nicht durch directe Wasserentziehung, wohl aber z. B. durch Einwirkung der Säurechloride auf die Alkalisalze der Säuren:



$$\begin{matrix} C_2H_3O\,.\,Cl \\ C_2H_3O\,.\,O\,Na \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!>O + NaCl.$$

1[a]) Durch directe Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Alkalisalze der Säuren, wobei zunächst Säurechloride entstehen (s. S. 183).

2) Durch Einwirkung von Phosgen auf Säuren (B. **17**, 1286):



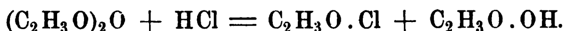
$$2\,CH_3{-}CO.OH + COCl_2 = (CH_3{-}CO)_2O + CO_2 + 2\,HCl.$$

2[a]) Die Anhydride höherer Säuren entstehen aus letzteren bequem durch Behandlung mit Acetylchlorid (B. **10**, 1881):



$$2\,R.CO.OH + CH_3.COCl = (R.CO)_2O + CH_3.COOH + HCl.$$

Eigenschaften. Die Säureanhydride sind Flüssigkeiten oder, falls hochmolecular, feste Körper von neutraler Reaction, die in Alkohol und Aether löslich sind. Sie sind in Wasser unlöslich und zersetzen sich damit allmälig zu Säurehydraten. Beim Erwärmen mit Alkohol entstehen die Säureester, bei Einwirkung von Ammoniak die Amide. Mit Chlorwasserstoffgas geben sie Säurechlorid und freie Säure:



$$(C_2H_3O)_2O + HCl = C_2H_3O.Cl + C_2H_3O.OH.$$

Essigsäureanhydrid, $(C_2H_3O)_2O$, ist eine bewegliche, stechend riechende, bei 137° siedende Flüssigkeit vom specif. Gew. 1,073 bei 20°. Es ist wie Acetylchlorid ein sehr wichtiges Reagens, indem es Alkohole sowie primäre und secundäre Ammoniakderivate in Acetylverbindungen überführt.

Auch **gemischte** Anhydride sind bekannt, welche zwei verschiedene Säureradicale enthalten (*Gerhardt*, *Williamson*), z. B. $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_5H_9O \end{matrix}\right\}O$. Sie zerfallen bei der Destillation in zwei einfache Anhydride.

Desgleichen kennt man Hyperoxyde der Säureradicale, z. B. **Acetylhyperoxyd,** $(C_2H_3O)_2O_2$, eine dicke, in Wasser unlösliche, stark oxydirend wirkende, beim Erwärmen explodirende Flüssigkeit, welche aus Essigsäureanhydrid durch Baryumsuperoxyd entsteht.

D. Thiosäuren und Thioanhydride.

Wie bei den Alkoholen und ihren Aethern ist auch bei den Säuren und ihren Anhydriden Sauerstoff ersetzbar gegen Schwefel.

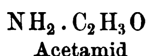
Es sind so theoretisch möglich: 1) Thiosäuren, z. B. Thiacetsäure, $CH_3.CO.SH$, und Isomere derselben, z. B. $CH_3.CS.OH$ (seither unbekannt); 2) Thioanhydride, z. B. Acetylsulfid, $(C_2H_3O)_2S$; 3) Dithiosäuren, z. B. $CH_3.CS.SH$ (seither nur in der aromatischen Reihe bekannt).

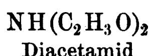
Die **Thiacetsäure**, *Thioessigsäure*, $C_2H_3O.SH$, ist eine farblose, unter 100° siedende Flüssigkeit, welche nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff riecht und mit Wasser sich leicht in diese beiden Componenten zerlegt. Sie entsteht aus Essigsäure durch Phosphorpentasulfid. Die anderen Thioverbindungen sind gleichfalls leicht in analoger Weise verseifbar.

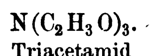
Auch Ester der Thiacetsäure sind bekannt, z. B. **Thiacetsäureäthylester**, $CH_3.CO.S.C_2H_5$, welcher aus Acetylchlorid und Natriummercaptid entsteht; es sind unzersetzt destillirende Flüssigkeiten, die leicht wieder zu Säure und Mercaptan verseift werden.

E. Säureamide.

Durch Ersetzung des Wasserstoffs im Ammoniak gegen Säureradicale, d. i. Ersetzung des Säurehydroxyls gegen Amid etc., entstehen die *Amide*, und zwar *primäre*, *secundäre* und *tertiäre* Amide, je nach der Anzahl der vertretenen Wasserstoffatome:


$NH_2.C_2H_3O$
Acetamid


$NH(C_2H_3O)_2$
Diacetamid


$N(C_2H_3O)_3$.
Triacetamid

Die wichtigsten unter diesen, die primären Amide, sind meist feste, krystallinische Körper, die in Wasser anfänglich löslich, bei höherem Kohlenstoffatomgehalte unlöslich, aber in Alkohol und Aether löslich sind. Sie destilliren unzersetzt, nöthigenfalls im Vacuum. *Von den Aminen sind sie charakteristisch unterschieden durch ihre leichte Verseifbarkeit.* Sie zerfallen beim Ueberhitzen mit Wasser, wie beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in ihre Componenten: Säure und Ammoniak.

Alkylirte Säureamide sind Verbindungen, welche sich vom Ammoniak durch gleichzeitigen Eintritt von Alkohol- und Säureradicalen ableiten, z. B. Aethylacetamid = $C_2H_3O.NH(C_2H_5)$, Dimethylacetamid, $(CH_3)_2N.(C_2H_3O)$.

Solche Verbindungen sind als Säureabkömmlinge der Amine aufzufassen; z. B. ist das Aethylacetamid gleich Acetyläthylamin, $C_2H_5.NH(C_2H_3O)$.

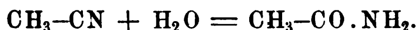
Bildungsweisen. 1) Durch trockene Destillation der Ammoniaksalze der Fettsäuren, z. B.:



$$CH_3CO.ONH_4 = CH_3CO.NH_2 + H_2O,$$

besser durch Erhitzen derselben in geschlossenen Gefässen auf 230⁰ (*Hofmann*, B. **15**, 977).

2) Aus den Cyaniden der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkoholradicale durch Addition von Wasser:



$$CH_3{-}CN + H_2O = CH_3{-}CO.NH_2.$$

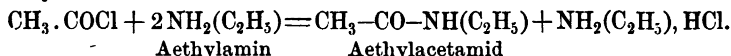
Diese Wasseraufnahme wird häufig durch Lösen des Nitrils in concentrirter Schwefelsäure, oder Eisessig und concentrirter Schwefelsäure, oder Schütteln mit concentrirter Salzsäure in der Kälte erreicht; auch durch Wasserstoffsuperoxyd.

3) Durch Einwirkung der Säurechloride auf (wässeriges) Ammoniak oder festes Ammoncarbonat:



$$CH_3.COCl + 2\,NH_3 = CH_3.CONH_2 + NH_4Cl.$$

Bei Anwendung von Aminen statt Ammoniak entstehen die alkylirten Amide:



$$CH_3.COCl + \underset{\text{Aethylamin}}{2\,NH_2(C_2H_5)} = \underset{\text{Aethylacetamid}}{CH_3{-}CO{-}NH(C_2H_5)} + NH_2(C_2H_5), HCl.$$

3a) In analoger Weise durch Verwendung der Säureanhydride:

$$(C_2H_3O)_2O + 2\,NH_3 = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_3O.ONH_4.$$

4) Durch Erhitzen der Säureester mit Ammoniak, zuweilen schon beim Schütteln in der Kälte:



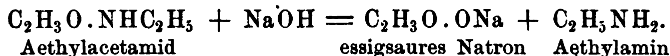
$$CH_3.CO.OC_2H_5 + NH_3 = CH_3.CONH_2 + C_2H_5OH.$$

5) Die secundären und tertiären Amide entstehen durch Erhitzen der Säuren resp. Säureanhydride mit ihren Nitrilen.

Verhalten. 1) Die Säureamide sind, obschon Derivate des Ammoniaks, kaum basisch; der stark positive Charakter der Ammoniakwasserstoffatome ist also durch den Eintritt des negativen Säureradicals aufgehoben. Immerhin vermögen die primären Amide noch mit einigen Säuren additionelle Verbindungen zu bilden, z. B. das Acetamid die Verbindung $(C_2H_3O.NH_2)_2HCl$, „salzsaures Acetamid", welche indessen unbeständig sind und meist schon durch Wasser zerlegt werden. Andererseits kann der Wasserstoff der Amidgruppe gegen einzelne Metalle, zumal Quecksilber, auch Natrium (vgl. B. **23**, 3037) ersetzt werden. In den entstehenden Verbindungen, z. B. $(CH_3.CONH)_2Hg$, Quecksilberacetamid, spielen sie daher die Rolle von schwachen Säuren.

2) Die Amide sind *leicht verseifbar* (s. S. 186).

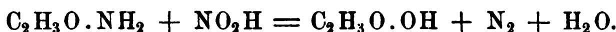
Enthalten dieselben gleichzeitig Alkoholradicale, so wird bei der Verseifung nur das Säureradical abgespalten, dem entsprechend, dass die Aminbasen nicht verseifbar sind:



$$C_2H_3O.NHC_2H_5 + NaOH = C_2H_3O.ONa + C_2H_5NH_2.$$

Aethylacetamid essigsaures Natron Aethylamin

3) Salpetrige Säure führt die primären Amide unter Bildung von Stickstoff in die zugehörigen Säuren über:



$$C_2H_3O.NH_2 + NO_2H = C_2H_3O.OH + N_2 + H_2O.$$

Diese Reaction ist ganz allgemein und entspricht der Einwirkung von salpetriger Säure auf die primären Amine.

4) Beim Erhitzen der primären Amide mit Phosphorsäureanhydrid entstehen die Cyanide der Alkoholradicale (s. S. 117).

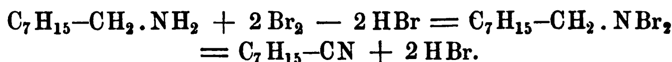
Auch durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid oder -chlorid werden die primären Amide in Nitrile übergeführt (s. S. 191 u. 190).

5) Lässt man auf primäre Amide Brom bei Gegenwart von Alkali einwirken, so wird zunächst der Amidwasserstoff gegen Halogen ausgetauscht unter Bildung von z. B. $CH_3.CO.NHBr$, Acetbromamid, und $CH_3.CO.NBr_2$:



$$CH_3{-}CO.NH_2 + Br_2 = CH_3{-}CO.NHBr + HBr, \text{ etc.}$$

Diese liefern mit weiterem Amid und Alkali, bei anderen Mengenverhältnissen direct, eigenthümliche Harnstoffderivate, z. B. Methylacetylharnstoff, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.COCH_3}{NH.CH_3}$, welche durch weiteres Alkali in für die Harnstoffe normaler Weise unter Bildung von *Aminen* (hier $CH_3.NH_2$), welche ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten als das Ausgangsmaterial, gespalten werden. Es sind so die Amine von C_1 bis C_5 sehr schön darstellbar. Bei höhermolecularen Verbindungen tritt indess diese Bildung von Amin in den Hintergrund, indem statt derselben durch weitere Bromeinwirknng (s. u.) ein *Nitril* entsteht. Solche Nitrile C_n kann man, falls $n > 5$, auch aus den Aminen direct durch Brom und Alkali erhalten, z. B. nach der Gleichung:



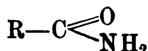
$$C_7H_{15}{-}CH_2.NH_2 + 2Br_2 - 2HBr = C_7H_{15}{-}CH_2.NBr_2$$
$$= C_7H_{15}{-}CN + 2HBr.$$

Hierin liegt eine Umkehrung der *Mendius*'schen Reaction (S. 122, sub 4; vergl. *Hofmann*, B. **15**, 407, 752; **17**, 1407, 1920; **18**, 2737).

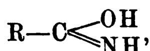
Da diese Nitrile durch Verseifung in diejenigen Säuren übergehen, die ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten als die verwendeten Säureamide, so ist durch obige Reaction ein successiver Abbau der höheren Säuren ermöglicht (S. 160 u. 153).

Derselbe ist bei den normalen Säuren C_{14} bis C_1 ausgeführt worden und ist ein weiterer Beweis für deren normale Constitution.

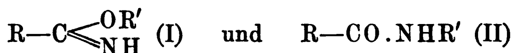
Constitution. Die Eigenschaften und Bildungsweisen der Amide weisen ihnen die Constitutionsformel



zu. Ausser dieser Formel ist jedoch noch die folgende denkbar:



zu deren Gunsten in neuerer Zeit einzelne Gründe geltend gemacht werden (B. 22, 3273; 23, 103). Letztere Formel kann durch Wanderung des einen Wasserstoffatoms leicht in erstere übergehen; die meisten Reactionen lassen sich daher nach beiden Formeln fast gleich gut erklären. Anders liegen die Verhältnisse bei den alkylirten Amiden. Die Verbindungen



stellen Chemisch-Isomere vor. Ein Uebergang derselben in einander könnte nur durch Ablösung des Alkyls R′ vom Sauerstoff oder vom Stickstoff vor sich gehen, welche Ablösung indess erfahrungsgemäss nicht erfolgt. Die Verbindungen (I) sind daher wesentlich verschieden von jenen des Typus (II). Sie werden als „Imidoäther“ auf S. 192 besprochen.

Formamid, $HCO.NH_2$, ist eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, die gegen 200° unter theilweiser Zersetzung siedet und bei raschem Erhitzen in Kohlenoxyd und Ammoniak zerfällt. Liefert mit Phosphorpentoxyd Cyanwasserstoffsäure.

Vereinigt sich mit Chloral molecular zum sog. **„Chloralamid“**, welches zu Desinficirungs- und Conservirungszwecken sowie als Hypnoticum verwendet wird.

Acetamid, $C_2H_3O.NH_2$, bildet lange, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Schmelzpunkt 82°, Siedepunkt 222°.

Acetbromamid, $C_2H_3O.NHBr$. Weisse, rechtwinklige Tafeln.

Diacetamid, $(C_2H_3O)_2NH$, entsteht durch Kochen von Acetamid mit Essigsäureanhydrid. Weisse Masse. Sm.-P. 78⁰, S.-P. 223⁰.

Triacetamid, $(C_2H_3O)_3N$, siehe B. 23, 2394.

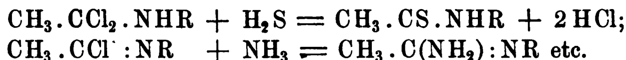
Die *hohen Siedepunkte* der Amide sind bemerkenswerth; sie stehen in auffallendem Gegensatze zu den niedrigen Siedepunkten der gleich viele Kohlenstoffatome enthaltenden Amine.

F. Amidchloride und Imidchloride.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf primäre Amide entstehen durch Austausch von Sauerstoff gegen Chlor zunächst die sogenannten *Amidchloride*, z. B. $CH_3{-}CCl_2.NH_2$, Acetamidchlorid: äusserst leicht zersetzliche Verbindungen, welche mit Wasser wieder rückwärts zerfallen in Amid und Salzsäure, und sehr leicht Salzsäure verlieren unter Bildung von *Imidchloriden*, z. B. $CH_3{-}CCl{:}NH$, Acetimidchlorid. Auch diese Imidchloride sind in der Regel sehr leicht zersetzbar und regeneriren mit Wasser wieder die Säureamide und Salzsäure. Durch Erhitzen zerfallen sie in Nitril und Salzsäure.

Auch die alkylirten Amide (S. 186) bilden Amidchloride: z. B. $CH_3.CO.NH.C_2H_5$ giebt $CH_3.CCl_2.NH.C_2H_5$, Aethylacetamidchlorid; $CH_3{-}CO.NR_2$ giebt $CH_3{-}CCl_2.NR_2$; wenn in diesen noch Amidwasserstoff enthalten ist, gehen sie leicht in Imidchloride, z. B. $CH_3.CCl{:}N.C_2H_5$, Aethylacetimidchlorid, über.

Das Chlor in diesen Verbindungen ist sehr reactionsfähig; es kann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, wie von Ammoniak oder Aminen ausgetauscht werden gegen Schwefel oder einen Ammoniak- (Amin-) -rest unter Bildung von *Thiamiden* und *Amidinen*, z. B.:

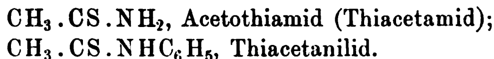


$$CH_3.CCl_2.NHR + H_2S = CH_3.CS.NHR + 2\,HCl;$$
$$CH_3.CCl{:}NR + NH_3 = CH_3.C(NH_2){:}NR \text{ etc.}$$

Die meisten der bekannten Amid- und Imidchloride (*O. Wallach* 1875) enthalten aromatische Radicale, R. z. B. $= C_6H_5$, Phenyl. Das Gleiche gilt auch von den folgenden Körperclassen.

G. Thiamide und Imidothioäther.

Thiamide sind Verbindungen, welche sich von den Amiden durch Austausch des Sauerstoffs gegen Schwefel ableiten, z. B.:



$CH_3.CS.NH_2$, Acetothiamid (Thiacetamid);
$CH_3.CS.NHC_6H_5$, Thiacetanilid.

Es sind meist schön krystallisirende Verbindungen. Sie entstehen durch Addition von Schwefelwasserstoff zu den Nitrilen:



$$CH_3.CN + H_2S = CH_3.CS.NH_2,$$

desgleichen durch Behandeln der Säureamide mit Phosphorpentasulfid, welches den Sauerstoff gegen Schwefel ersetzt, ferner aus den Amid- etc. -chloriden (s. o.) durch Schwefelwasserstoff, sodann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff auf die Amidine (s. S. 193).

Es giebt wieder sowohl einfache wie alkylirte Thiamide.

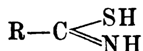
Beim Erhitzen zerfallen die Thiamide $R—CS.NH_2$ unter Bildung von Nitril und Schwefelwasserstoff. Durch Alkalien etc. werden alle Thiamide leicht verseift unter Bildung der zugehörigen Säure, Ammoniak (Amin) und Schwefelwasserstoff:



$$R—CS.NHR' + 2H_2O = R—CO.OH + H_2S + NH_2R'.$$

Sie haben einen etwas mehr säureähnlichen Charakter als die Amide, so dass sie vielfach in Alkali löslich sind und Metallderivate liefern.

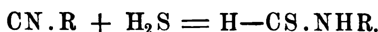
Es wird daher für sie, ähnlich wie bei den Amiden, auch die Formel



$$R—C\begin{matrix}\diagup SH \\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix}$$

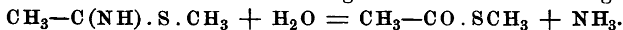
in Betracht gezogen (s. u., und „Cyanverbindungen Abschn. F.“).

Die alkylirten Thiamide der Ameisensäure entstehen auch durch Addition von Schwefelwasserstoff an die Isonitrile:



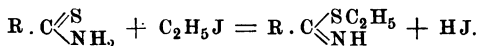
$$CN.R + H_2S = H—CS.NHR.$$

Von einer dem Acetothiamid isomeren Verbindung $CH_3—C\begin{matrix}\diagup SH \\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix}$, welche man Acetimidthiohydrat oder Isothiacetamid nennen könnte, die aber in freiem Zustande nicht bekannt ist, leiten sich eine Reihe von Verbindungen, die *Imidothioäther*, durch Ersetzung des Sulfhydrylwasserstoffatoms (und eventuell auch des Imidwasserstoffs) gegen Alkoholradicale ab, z. B. $CH_3—C\begin{matrix}\diagup S.CH_3 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix}$, Acetimidothiomethyl. Sie zerfallen durch Salzsäure unter Bildung von Estern der Thioessigsäure:



$$CH_3—C(NH).S.CH_3 + H_2O = CH_3—CO.SCH_3 + NH_3.$$

Diese Imidothioäther entstehen durch Einwirkung von Mercaptanen auf Nitrile bei Gegenwart gasförmiger Salzsäure (*Pinner*), und aus den Thiamiden durch Einwirkung von Alkyljodid (*Wallach*, *Bernthsen*):

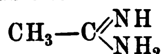


$$R.C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup S \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + C_2H_5J = R.C\begin{matrix}\diagup SC_2H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix} + HJ.$$

Auch sauerstoffhaltige Verbindungen, welche diesen Imidothioäthern correspondiren, die *Imidoäther*, $R—C\!\begin{smallmatrix}/\!\!/NH\\ \diagdown OR'\end{smallmatrix}$, sind bekannt (*Pinner*), und den Säureamiden isomer. Sie leiten sich ab von den Imidohydraten der Säuren, z. B. von $CH_3—C\!\begin{smallmatrix}/\!\!/NH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ (Acetimidohydrat), hypothetischen, in freier Form nicht bekannten Substanzen, welche die Isomeren der einfachen Amide sind (S. 189). Die Imidoäther entstehen durch Vereinigung eines Nitriles mit einem Alkohol unter dem Einfluss gasförmiger Salzsäure, vereinzelt auch durch Alkylirung von Säureamiden, und sind zum Theil unzersetzt siedende Flüssigkeiten, zum Theil aber nur in Form von Salzen bekannt.

H. Amidine.

Amidine oder Amimide sind Substanzen, welche sich aus den Säureamiden, $R—CO.NH_2$, $R—CO.NHR'$ und $R—CO.NR'_2$, durch Austausch von Sauerstoff gegen den Imidrest NH [auch $(NR)''$] ableiten:



$CH_3—C\!\begin{smallmatrix}/\!\!/NH\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$

Acetamidin (Aethenylamidin)

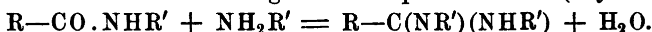


$CH_3—C\!\begin{smallmatrix}/\!\!/NC_6H_5\\ \diagdown NHC_6H_5\end{smallmatrix}$.

Aethenyldiphenylamidin

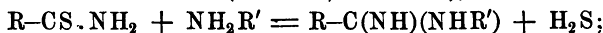
Die Amidine sind wohl charakterisirte, zum Theil krystallisirte Basen, die oft beständige Salze bilden. Jedoch unterscheiden sie sich von den Aminen durch die allen Säurederivaten eigene leichte Verseifbarkeit.

Bildung. 1) Aus den Säureamiden durch Erhitzen mit Aminen unter Vermittelung von Phosphortrichlorid (*Hofmann*):

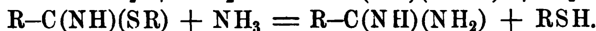


$$R—CO.NHR' + NH_2R' = R—C(NR')(NHR') + H_2O.$$

2) Aus den Imidchloriden (s. S. 190), Thiamiden und Isothiamiden durch Behandeln mit Ammoniak oder primären oder secundären Aminen (*Wallach*; *Bernthsen*), z. B.:

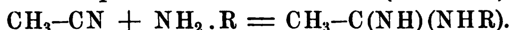


$$R–CS.NH_2 + NH_2R' = R–C(NH)(NHR') + H_2S;$$



$$R–C(NH)(SR) + NH_3 = R–C(NH)(NH_2) + RSH.$$

3) Aus den Nitrilen durch Erhitzen mit salzsaurem Amin, falls dies primär oder secundär ist (*Bernthsen*):



$$CH_3–CN + NH_2.R = CH_3–C(NH)(NHR).$$

Aromatische Amine reagiren leicht, Chlorammonium nicht.

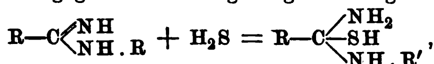
4) Aus Imidoäthern durch Aminbasen oder Ammoniak.

Verhalten. 1) Sie zerfallen beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Ammoniak, resp. Amin und Säure (s. o.); beim Kochen mit Wasser in Säureamid und Ammoniak resp. Amin.

2) In trockener Form spalten sie sich beim Erhitzen leicht in Ammoniak (Amin) und Säurenitril, so lange das Imidwasserstoffatom noch nicht gegen Alkoholradical ersetzt ist.

3) Durch Erhitzen mit Schwefelwasserstoff entstehen Thiamide.

Der Zersetzung geht eine Anlagerung des Reagens voraus:



$$R{-}C\begin{cases}NH\\NH.R\end{cases} + H_2S = R{-}C\begin{cases}NH_2\\SH\\NH.R'\end{cases},$$

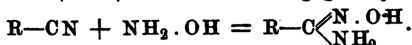
worauf das entstehende Additionsproduct in zweierlei Richtungen zerfällt, nämlich 1) in $R{-}CS.NH_2$ und NH_2R' und 2) in $R{-}CS.NHR'$ und NH_3. Aehnliche vorübergehende Anlagerungen hat man bei vielen verwandten Reactionen, z. B. auch bei der Umsetzung der Imidchloride zu Säureamiden anzunehmen.

4) Mit Schwefelkohlenstoff liefern die Amidine gleichfalls Thiamide, und nebenher entsteht Rhodanwasserstoff oder ein Senföl (s. d.).

Die meisten dargestellten Thiamide gehören der aromatischen Reihe an. Siehe Ann. **184**, 129; **192**, 1; B. **12**, 1061.

Amidoxime.

Als Amidoxime werden Verbindungen bezeichnet, welche aus Nitrilen durch Addition von Hydroxylamin entstehen und nach dieser Bildungsweise und nach ihren Eigenschaften als Amidine erscheinen, in welchen ein Amid-(Imid-)-Wasserstoffatom gegen Hydroxyl ersetzt ist:



$$R{-}CN + NH_2.OH = R{-}C\begin{cases}N.OH\\NH_2\end{cases}.$$

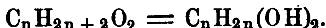
Hierhin gehört das **Isuret,** *Methenylamidoxim,* $H{-}C\begin{cases}N.OH\\NH_2\end{cases}$, ein Isomeres des Harnstoffs, welches aus Blausäure und Hydroxylamin entsteht; ferner das **Aethenylamidoxim,** $CH_3{-}C(N.OH)(NH_2)$. Mit ihnen verwandt sind die *Hydroxamsäuren*, z. B. **Benzhydroxamsäure,** $R{-}C\begin{cases}N.OH\\OH\end{cases}$, u. a. ($R = C_6H_5$).

Man vergl. *Tiemann*, B. **17**, 129, 1685 ff.; *Lossen*, B. **17**, 1587.

Die Hydroxamsäuren weisen interessante Isomeriefälle auf. (*Lossen*, A. **252**, 170; vergl. a. A. **161**, 347; **175**, 271; **186**: 1.)

VIII. Mehrwerthige Alkohole.

A. Zweiwerthige Alkohole oder Glycole.



$$C_nH_{2n+2}O_2 = C_nH_{2n}(OH)_2.$$

Die zweiwerthigen Alkohole unterscheiden sich von den einwerthigen in derselben Weise, wie die zweiwerthigen Basen von

den einwerthigen. So wie eine zweiwerthige Base mit einer einbasischen Säure neutrale und basische Salze zu bilden vermag, während eine einwerthige Base damit nur ein Salz, das neutrale, giebt, so liefern die zweiwerthigen Alkohole mit einer einbasischen Säure auch zwei Reihen von Estern, desgleichen mit Ammoniak zwei Arten von Aminen etc. Von diesen Verbindungen correspondiren die einen den neutralen Salzen und haben *völlig* den *Charakter eines Esters, Amins etc.*, während die anderen *ausserdem noch Alkoholcharakter* besitzen und in ihrer Zusammensetzung den basischen Salzen entsprechen (die noch Basencharakter besitzen):

$Pb{OH \atop OH}$	$Pb{OH \atop Cl}$	$Pb{Cl \atop Cl}$
Bleihydroxyd	Basisches Chlorblei	Neutrales Chlorblei

	$C_2H_4{OH \atop Cl}$	$C_2H_4{Cl \atop Cl}$
	Glycolchlorhydrin	Glycoldichlorhydrin
$C_2H_4{OH \atop OH}$	$C_2H_4{OH \atop O.C_2H_3O}$	$C_2H_4{O.C_2H_3O \atop O.C_2H_3O}$
Glycol	Glycolmonoacetat	Glycoldiacetat
	$C_2H_4{OH \atop NH_2}$	$C_2H_4{NH_2 \atop NH_2}$.
	Oxäthylamin	Aethylendiamin

Die vorliegenden Verbindungen sind also Alkohole wie die einwerthigen und vermögen wie diese alle Arten von Alkoholderivaten (Aether, Thioverbindungen, Ester, Amine etc.) zu erzeugen. Aber wenn z. B. die Bildung eines Esters mit einem Molecül einer einbasischen Säure vor sich gegangen ist, etwa unter Erzeugung obigen Glycolmonoacetates, so fungirt derselbe noch als einwerthiger Alkohol, vermag also z. B. noch mit einem zweiten Molecül Säure neuerdings einen Ester zu bilden: man nennt ihn daher einen *Esteralkohol*.

Es ist nicht nothwendig, dass die beiden an Stelle von Wasserstoff oder Hydroxyl eintretenden Gruppen gleicher Natur sind. So existirt z. B. das gemischte Derivat $C_2H_4{<}{NH_2 \atop SO_3H}$, welches gleichzeitig den Charakter eines Amins und einer Sulfosäure besitzt (s. u.).

Im Allgemeinen besitzen derartige gemischte Verbindungen die vereinigten Partialcharaktere der entsprechenden einfacheren Verbindungen.

Die Glycole sind dicke, süsslich schmeckende Flüssigkeiten, seltener krystallisirt, in Wasser und Alkohol leicht löslich, meist damit mischbar, in Aether hingegen schwer löslich. Ihr Siedepunkt liegt beträchtlich, z. B. über 100^0, höher als jener der entsprechenden einwerthigen Alkohole (wie auch die einwerthigen Alkohole einen bedeutend höheren Siedepunkt haben, als die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe).

Constitution. Sind die einwerthigen Alkohole durch die Anwesenheit eines an einen Kohlenwasserstoffrest gebundenen Hydroxyls charakterisirt, so hat man in den zweiwerthigen Alkoholen zwei solche Hydroxyle anzunehmen. So wie man die einwerthigen Alkohole als Oxykohlenwasserstoffe auffassen kann, kann man die zweiwerthigen Alkohole als Dioxykohlenwasserstoffe betrachten, d. h. sie von den Kohlenwasserstoffen durch zweimaligen Eintritt von Hydroxyl statt Wasserstoff ableiten.

Glycole, in welchen zwei Hydroxyle an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, sind nicht existenzfähig (s. S. 139 und 148) und nur in Derivaten bekannt. Alle Glycole enthalten ihre Hydroxyle an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden. Das Glycol hat also die Constitution $CH_2(OH)—CH_2(OH)$. Dies lässt sich direct beweisen durch Ueberführung des Glycols mittelst Salzsäure in das Glycolchlorhydrin, $CH_2Cl—CH_2.OH$ (s. S. 198), und Oxydation des letzteren zu Monochloressigsäure, $CH_2Cl—CO.OH$. In dieser befinden sich Chlor und Hydroxyl an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen; dasselbe gilt daher für das Glycolchlorhydrin, und somit für die beiden Hydroxyle des Glycols (vergl. S. 76).

Man unterscheidet die einwerthigen Alkohole als primäre, secundäre und tertiäre. Demgemäss können die Glycole entweder sein diprimär, wenn sie die Gruppe CH_2OH zweimal enthalten, z. B. Glycol selbst, oder primär-secundär, wenn sie einmal die Gruppe $CH_2.OH$ der primären Alkohole und einmal die Gruppe $CH.OH$ der secundären Alkohole enthalten, z. B. $CH_3—CH(OH)—CH_2(OH)$, Propylenglycol, ferner disecundär, primär-tertiär, secundär-tertiär oder di-tertiär. In jedem Falle giebt das Verhalten dieser Körper bei der Oxydation Aufschluss über ihre Constitution. (Specielleres s. S. 211.)

Bildungsweisen. 1) Aus den *Bibromsubstitutionsproducten* der Kohlenwasserstoffe, z. B. aus Aethylenbromid:

a) Durch Umwandlung in die Di-essigsäureester mittelst Silber- oder Kaliumacetat, und Verseifen der gebildeten Ester durch Kali oder Barytwasser:

$$C_2H_4Br_2 + 2\,AgC_2H_3O_2 = C_2H_4(C_2H_3O_2)_2 + 2\,AgBr;$$
Aethylenbromid — Glycoldiacetat

$$C_2H_4(C_2H_3O_2)_2 + 2\,KOH = C_2H_4(OH)_2 + 2\,C_2H_3O_2K.$$

Bei der praktischen Darstellung des Glycols aus Aethylenbromid, essigsaurem Kali und starkem Alkohol (*Demole*) tritt diese Verseifung direct beim längeren Kochen des Gemisches ein.

b) Durch Kochen mit Wasser und Bleioxyd oder Kaliumcarbonat, wodurch die auftretende Säure gebunden und so die Reaction beschleunigt wird:

$$C_2H_4Br_2 + 2\,HOH = C_2H_4(OH)_2 + 2\,HBr.$$

2) Bei der Reduction von Ketonen zu secundären Alkoholen entstehen als Nebenproducte die sogenannten *Pinakone* (ditertiäre Glycole, s. Pinakon, S. 198); z. B.:

$$(CH_3)_2CO + CO(CH_3)_2 + H_2 = (CH_3)_2{=}C(OH){-}C(OH){=}(CH_3)_2.$$
Pinakon

3) Durch Vereinigung von Olefinen mit Wasserstoffsuperoxyd oder durch Oxydation derselben mit Kaliumpermanganat entstehen direct Glycole:

$$C_2H_4 + H_2O + O = C_2H_4(OH)_2.$$

In entsprechender Weise entstehen durch Vereinigung mit unterchloriger Säure Glycolchlorhydrine:

$$C_2H_4 + ClOH = C_2H_4Cl(OH).$$

Verhalten. 1) Der Wasserstoff ist, wie bei den einwerthigen Alkoholen, bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium durch diese Metalle ersetzbar unter Bildung von *Alkoholaten*, z. B.

$C_2H_4{<}^{OH}_{ONa}$ und $C_2H_4{<}^{ONa}_{ONa}$, Mono- und Dinatriumglycol.

2) Durch Behandeln der letzteren Verbindungen mit Jodalkyl kann das Metall gegen neue Alkoholradicale ausgetauscht werden, unter Bildung von *Aethern* des *Glycols*:

$$C_2H_4(ONa)_2 + 2\,C_2H_5J = 2\,NaJ + C_2H_4(O.C_2H_5)_2.$$
Glycoldiäthyläther

Diese Aether sind wie die Aether der einwerthigen Alkohole beständig gegen verseifende Mittel.

3) Durch Säuren entstehen *Ester*, und zwar entweder neutrale Ester oder Esteralkohole (s. S. 194).

Man bezeichnet die Halogenwasserstoffester der Glycole als Chlor-, Brom-, Jodhydrine, z. B. Glycolchlorhydrin, $C_2H_4Cl(OH)$, Glycoldichlorhydrin, $C_2H_4Cl_2$, etc. Die durch Halogenwasserstoff entstehenden Esteralkohole, z. B. Aethylenchlorhydrin, können auch betrachtet werden als die *Monosubstitutionsproducte* der einwerthigen *Alkohole*, welche direct nicht darstellbar sind; z. B. $C_2H_4Cl(OH)$ = Monochloräthylalkohol; desgleichen sind die neutralen Halogenwasserstoffester $C_2H_4Cl_2$ etc. nichts Anderes als Disubstitutionsproducte der Paraffine.

4) Die Chlor-, Brom- und Jodhydrine bilden, wie die Chloride etc. einwerthiger Alkohole, die Brücke zur Darstellung der meisten übrigen Glycolderivate; so geben sie mit Kaliumsulfhydrat *schwefelhaltige* Glycole, mit Ammoniak *Amine* der Glycole, mit saurem schwefligsaurem Natron *Sulfosäuren* derselben u. s. w. (s. u.).

5) Durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Aethylenmonochlorhydrin mittelst Alkali resultirt ein *inneres Anhydrid* (innerer Aether) des Glycols, das Aethylenoxyd, $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$ (s. S. 199), von dem auch Homologe dargestellt sind.

6) Durch Wasserabspaltung entstehen aus den Glycolen häufig Aldehyde oder Ketone; so verwandelt sich Aethylenglycol beim Erwärmen mit Chlorzink oder mit Wasser auf 230° in Aldehyd. Diese Reaction erklärt man durch Annahme einer intermediären Bildung von ungesättigten Alkoholen, z. B. $CH_2{=}CH(OH)$ (S. 96), welche sich dann in das isomere Aldehyd oder Keton umlagern.

7) Oxydationsproducte der Glycole s. o. und S. 210.

Methylen- und **Aethylidenglycol:** siehe Aldehyde.

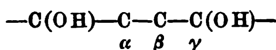
Aethylenglycol, $C_2H_4(OH)_2$ (*Würtz*, A. **100**, 110), wird aus Aethylenbromid mittelst Kaliumacetat in alkoholischer (*Demole*) oder Kaliumcarbonat in wässeriger Lösung (A. **192**, 250) dargestellt (s. o.). Eigenschaften s. o. Seine Formel ist durch die Dampfdichtebestimmung bestätigt worden. Oxydationsmittel führen in Glycolsäure und Oxalsäure über.

Propylenglycole, $C_3H_6(OH)_2$, sind in zwei isomeren Formen bekannt.

a) **Trimethylenglycol,** *β-Propylenglycol*, $CH_2(OH)—CH_2—CH_2(OH)$, darstellbar aus Trimethylenbromid, ist ein diprimäres Glycol. Siedepunkt 216°. Es bildet sich aus Glycerin durch Schizomycetengährung (B. 14, 2270).

b) **α-Propylenglycol,** $CH_3—CH(OH)—CH_2(OH)$. Kann analog aus Propylenbromid gewonnen werden, und ist am leichtesten darstellbar durch Destillation von Glycerin mit Natronhydrat. S.-P. 188°. Wird durch Vergährung optisch (—) activ.

Weiter sind vier **Butylenglycole,** diverse **Amylenglycole,** darunter **Pentamethylenglycol,** $CH_2(OH)—[CH_2]_3—CH_2(OH)$ (B. 22, R. 489), **Hexylenglycole,** etc. bekannt. Unter diesen liefern die *γ-Glycole*, deren beide Hydroxyle in γ-Stellung befindlich sind, welche also die Gruppe



$$—C(OH)—\underset{\alpha}{C}—\underset{\beta}{C}—\underset{\gamma}{C}(OH)—$$

enthalten, durch Anhydridbildung Verbindungen der Furanreihe (vgl. B. 22, 2567) und stehen zu Thiophen und Pyrrol in näherer Beziehung.

Das **Pinakon** ist ein *Tetramethyläthylenglycol*, $(CH_3)_2{=}C(OH)—C(OH){=}(CH_3)_2$. Bildung s. S. 196. Sein Hydrat ($+ 6H_2O$) bildet grosse quadratische Tafeln; wasserfrei ist es eine krystallinische, bei 38° schmelzende Masse vom S.-P. 172°. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Pinakon *Pinakolin*, $(CH_3)—CO—C{\equiv}(CH_3)_3$, s. S. 153.

Hexadecylenglycol, $C_{16}H_{34}O_2$, ist paraffinähnlich.

Derivate der Glycole.

Aethyläther. **Glycoläthyläther,** $C_2H_4{<}^{OH}_{O.C_2H_5}$, und **Glycoldiäthyläther,** $C_2H_4(O.C_2H_5)_2$, sind sehr angenehm ätherisch riechende Flüssigkeiten, die um etwa 70° niedriger als Glycol sieden.

Säurederivate, Ester. **Glycolmonoacetat,** $C_2H_4{<}^{OH}_{O.C_2H_3O}$, und **Glycoldiacetat,** $C_2H_4(OC_2H_3O)_2$, sind in Wasser leicht lösliche, ein wenig niedriger wie Glycol siedende Flüssigkeiten. Ersteres geht durch Chlorwasserstoff in das Glycolchloracetin, $C_2H_4{<}^{Cl}_{O.C_2H_3O}$, über, welches auch als gechlorter Essigsäureäthylester betrachtet werden kann.

Glycolchlorhydrin, *Monochloräthylalkohol*, $CH_2Cl—CH_2.OH$, entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in erhitztes Glycol (B. 16, 1407) oder auch nach Bildungsweise 3, und ist eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Sein Siedepunkt, 130°, weicht

in gleicher Richtung von dem des zugehörigen Alkohols ab, wie der des Chloräthyls von dem des gewöhnlichen Alkohols.

Glycolbromhydrin, $C_2H_4 . Br . OH$, und **Glycoljodhydrin,** $C_2H_4 . J . OH$, sind analog; letzteres zersetzt sich beim Destilliren.

Glycolschwefelsäure, $C_2H_4 <^{OH}_{O.SO_3H}$, ist ein Schwefelsäureester des Glycols und somit der Aethylschwefelsäure im Verhalten ganz ähnlich.

Glycoldinitrat, $C_2H_4(NO_3)_2$, der Salpetersäureester des Glycols, entsteht aus Glycol und Salpetersäure + Schwefelsäure:



$$C_2H_4(OH)_2 + 2\,NO_2OH = C_2H_4(O.NO_2)_2 + 2\,H_2O.$$

Es ist eine in Wasser unlösliche, gelbliche Flüssigkeit, welche durch Alkalien wieder verseift wird und beim Erhitzen explodirt. Die Bildung von solchen Salpetersäureestern ist für die mehrwerthigen Alkohole charakteristisch (s. Glycerin, S. 207).

Aethylencyanid, $C_2H_4(CN)_2$, entsteht durch Behandeln von Aethylenbromid mit Cyankalium. Es bildet eine krystallinische Masse, welche durch Verseifung in Bernsteinsäure, $C_2H_4(CO_2H)_2$, übergeht und daher als dessen Nitril bezeichnet werden kann. Nascirender Wasserstoff verwandelt es in Butylendiamin, $C_4H_8(NH_2)_2$ (s. S. 202).

Analog geht das Aethylenchlorhydrin durch Cyankalium in ein Cyanwasserstoffderivat des Glycols über, das

Aethylencyanhydrin, $CH_2(OH)—CH_2.CN$, welches wieder die Eigenschaften eines Säurenitrils besitzt (siehe Milchsäure). Isomer ist das Aethylidencyanhydrin, $CH_3—CH(OH)—CN$, das Cyanwasserstoff-Additionsproduct des Aldehyds (s. S. 141).

Acetoncyanhydrin, $(CH_3)_2{=}C(OH)—CN$, siehe S. 150.

Anhydride. **Aethylenoxyd,** C_2H_4O (*Würtz*), entsteht durch Destillation von Glycolchlorhydrin mit Kalilauge.

Es ist eine sehr niedrig, bei 13,5°, siedende, ätherisch riechende, bewegliche Flüssigkeit vom specif. Gew. < 1, die sich mit Wasser mischt und damit allmälig zu Aethylenglycol vereinigt. Desgleichen verbindet es sich mit Säuren zu Chlorhydrinen resp. Monoestern des Glycols. Diese Verwandtschaft zu Säuren ist so stark, dass es einen ausgeprägten basischen Charakter besitzt und demgemäss die Hydrate der Schwermetalle aus ihren Salzen fällt. Es ist isomer mit Acetaldehyd.

Mit Glycol vereinigt sich das Aethylenoxyd zu den sogenannten *Polyglycolen*, z. B. **Diäthylenglycol,** $C_2H_4(OH)—O—C_2H_4(OH)$.

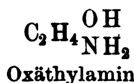
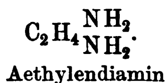
Mercaptane und Sulfide der Glycolreihe existiren, z. B.:

Glycolmercaptan, $C_2H_4(SH)_2$, und **Aethylenmonothiohydrat,** $C_2H_4(OH)(SH)$.

Thiodiglycolchlorid, $S(C_2H_4Cl)_2$, ist eine äusserst giftig wirkende Flüssigkeit.

Amine der zweiwerthigen Alkohole

können sich vom Glycol entweder durch einmaligen oder zweimaligen Austausch von Hydroxyl gegen Amid ableiten:

$$C_2H_4{}^{OH}_{NH_2} \qquad C_2H_4{}^{NH_2}_{NH_2}.$$

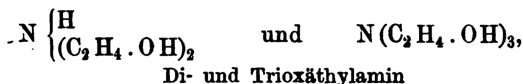
Oxäthylamin — Aethylendiamin

In ersterem Falle entstehen *einwerthige*, sauerstoffhaltige (primäre) Amine, welche gleichzeitig noch Alkoholcharakter besitzen, in letzterem *zweiwerthige* sauerstofffreie, dem Aethylamin völlig analoge (primäre) Basen, „Diamine". Man kann diese Verbindungen natürlich auch von einem resp. zwei Molecülen Ammoniak durch Austausch von Wasserstoff gegen $(C_2H_4.OH)'$ = „Oxäthyl", resp. gegen $(C_2H_4)''$ ableiten:



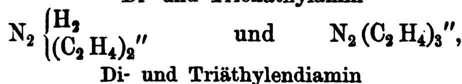
$$N\begin{cases}H\\H\\(C_2H_4.OH)'\end{cases} \qquad N_2\begin{cases}H_2\\H_2\\(C_2H_4)''\end{cases}$$

Letztere Anschauungsweise lässt auch die Existenz von secundären und tertiären Basen, z. B. von:



$$N\begin{cases}H\\(C_2H_4.OH)_2\end{cases} \quad \text{und} \quad N(C_2H_4.OH)_3,$$

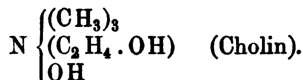
Di- und Trioxäthylamin



$$N_2\begin{cases}H_2\\(C_2H_4)_2''\end{cases} \quad \text{und} \quad N_2(C_2H_4)_3'',$$

Di- und Triäthylendiamin

ferner von quaternären Ammoniumbasen, auch solchen, die noch einwerthige Alkoholradicale enthalten, voraussehen, z. B.:



$$N\begin{cases}(CH_3)_3\\(C_2H_4.OH)\\OH\end{cases} \quad \text{(Cholin).}$$

Derartige Basen existiren wirklich. Sie zeigen je nach ihrer Constitution das Verhalten von primären, secundären etc. Aminen, resp. von Ammoniumbasen. Demgemäss vermag z. B. Aethylendiamin sowohl mit den Halogenverbindungen der einwerthigen

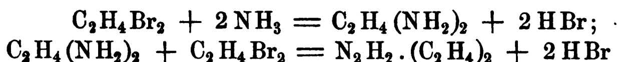
Alkoholradicale, als auch mit Aethylenbromid (s. u.) zu reagiren.

Die sauerstoffhaltigen Basen Oxäthylamin etc. nennt man „*Oxyalkylbasen*“ oder „*Hydramine*“, auch *Alkine*, nach *Ladenburg*, B. **22**, 2583, welcher die Carbinolgruppe $\equiv C(OH)$ hier als „*Alkin*“ bezeichnet und z. B. die Verbindung $N(CH_3)_2—CH_2—CH_2(OH)$ „*Trimethylinalkyl*“ nennt.

Werden endlich in einem Molecül Ammoniak zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Alkoholradical ersetzt, so entstehen die „*Imine*“, z. B. Pentamethylenimin, $(C_5H_{10})''NH$ (siehe Piperidin).

Die **Bildungsweisen** sind meist analog denjenigen der einwerthigen Alkoholbasen:

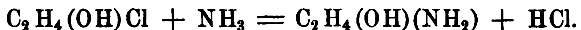
1) Durch Erhitzen von Aethylenbromid etc. mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (*Hofmann*):



$$C_2H_4Br_2 + 2NH_3 = C_2H_4(NH_2)_2 + 2HBr;$$
$$C_2H_4(NH_2)_2 + C_2H_4Br_2 = N_2H_2.(C_2H_4)_2 + 2HBr \text{ etc.}$$

Die gleichzeitig entstehenden primären, secundären und tertiären Basen kann man durch fractionirte Destillation trennen.

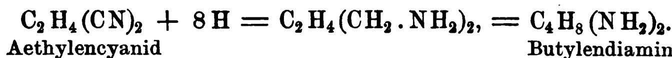
In analoger Weise erhält man bei Anwendung von Aethylenchlorhydrin etc. die Oxyalkylbasen, z. B.:



$$C_2H_4(OH)Cl + NH_3 = C_2H_4(OH)(NH_2) + HCl.$$

Mit Trimethylamin liefert das Aethylenchlorhydrin das salzsaure Salz des Cholins.

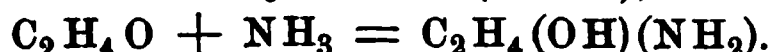
2) Aus den Nitrilen, $C_nH_{2n}(CN)_2$, entstehen durch Reduction, am besten mit metallischem Natrium in heisser alkoholischer Lösung, primäre Diamine:



$$C_2H_4(CN)_2 + 8H = C_2H_4(CH_2.NH_2)_2, = C_4H_8(NH_2)_2.$$

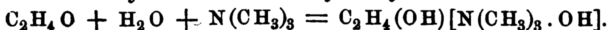
Aethylencyanid — Butylendiamin

3) Durch directe Vereinigung von Ammoniak mit 1, 2 oder 3 Mol. Aethylenoxyd entstehen Hydramine (*Würtz*), z. B.:



$$C_2H_4O + NH_3 = C_2H_4(OH)(NH_2).$$

Mit Trimethylamin liefert Aethylenoxyd das Cholin:



$$C_2H_4O + H_2O + N(CH_3)_3 = C_2H_4(OH)[N(CH_3)_3.OH].$$

Aethylendiamin, Diäthylendiamin etc. sind farblose, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten, ersteres z. B. vom Siedepunkte 123° und ammoniakähnlichem Geruch. Bezüglich Diäthylendiamin vergl. „Nachträge“.

Trimethylendiamin, $C_3H_6(NH_2)_2$, s. B. 17, 1799. Liefert bei Abspaltung von Ammoniak **Trimethylenimin,** $C_3H_6:NH$, eine piperidinähnliche Flüssigkeit vom S.-P. 66 — 70° (B. 23, 2727).

Tetramethylendiamin, *Putrescin*, *Butylendiamin*, $CH_2(NH_2)—CH_2—CH_2—CH_2(NH_2)$, entsteht nach Bildungsweise 2) aus Aethylencyanid und ferner z. B. bei der Fäulniss des Fleisches; auch aus Pyrrol. Es steht zu diesem als „*γ-Diamin*", d. i. Diamin eines γ-Glycols (S. 198), in näherer Beziehung, und entsteht daraus durch Einwirkung von Hydroxylamin (wodurch zunächst ein Dioxim sich bildet) und nachherige Reduction (B. 22, 1968).

Pentamethylendiamin, $C_5H_{10}(NH_2)_2$, gleich $CH_2(NH_2)—(CH_2)_3—CH_2(NH_2)$, entsteht durch Reduction des Trimethylencyanids, $CN—(CH_2)_3—CN$, welches seinerseits aus Trimethylenbromid, $CH_2Br—CH_2—CH_2Br$, und Cyankalium dargestellt wird (*Ladenburg*). Farblose, syrupöse, in der Kälte krystallisirende Flüssigkeit von sehr ausgesprochenem Sperma- und Piperidingeruch, Siedepunkt 178 bis 179°. Ist von besonderem Interesse, weil es als δ-Diamin durch Ammoniakabspaltung synthetisch Piperidin, $C_5H_{11}N$, liefert.

Oxäthylamin, Dioxäthylamin (s. a. *Knorr*, B. 22, 2081) und die anderen Hydramine sind farblose, bei der Destillation sich zersetzende Basen.

Bromäthylamin, $CH_2Br—CH_2.NH_2$, ist das dem „Alkohol" Oxäthylamin entsprechende Bromhydrin. Es dient zu synthetischen Reactionen (vgl. B. 21, 566; 22, 1139).

Cholin, *Trimethyloxyäthylammoniumhydroxyd*, *Bilineurin*,

$$N(CH_3)_3.(C_2H_4.OH)(OH) = C_2H_4<^{OH}_{N(CH_3)_3.OH} \quad (Strecker),$$

findet sich in der Galle (χολή, Galle), im Hirn und Eidotter etc., und ist darin, gebunden an Fettsäuren und Glycerinphosphorsäure, als Lecithin (s. d.) enthalten. Aus dem Sinapin (s. d.) entsteht es durch Kochen mit Alkalien („Sinkalin"). Findet sich ferner in der Häringslake, im Hopfen und Bier, in vielen Pilzen etc. Schwierig krystallisirende, an der Luft zerfliessliche und Kohlensäure anziehende, starke Base. Das salzsaure Salz hat die Formel $N(CH_3)_3(C_2H_4OH)Cl$. Nicht giftig.

Durch Oxydation mit conc. Salpetersäure entsteht das

Muscarin, $C_5H_{15}NO_3$, vielleicht $\begin{array}{l} CH(OH)_2 \\ | \\ CH_2—N(CH_3)_3.OH \end{array}$, eine äusserst giftige Base, welche im Fliegenschwamm, Agaricus muscarius, enthalten ist.

Durch Ueberführung des Cholins mittelst Jodwasserstoff in das Jodid, $N(CH_3)_3(C_2H_4J)J$, und Behandlung des letzteren mit feuchtem Silberoxyd, ferner durch Fäulniss des Cholins entsteht das

Neurin, *Trimethylvinylammoniumoxydhydrat*, $N(CH_3)_3(C_2H_3)OH$ (*Hofmann*) (*νεῦρον*, Nerv), mit dem ungesättigten Radical „Vinyl", C_2H_3, eine dem Cholin sehr ähnliche, auch aus der Gehirnsubstanz darstellbare, nur in Lösung bekannte Base von sehr giftigen Eigenschaften. Es ist in Cholin überführbar.

Schwefelsäure- und Schwefligsäure-Derivate des Glycols.

Methylendisulfosäure, *Methionsäure*, $CH_2(SO_3H)_2$ (Nadeln).

Oxymethylsulfosäure, $CH_2(OH)(SO_3H)$ (schwer krystallisirbar).

Aethylendisulfosäure, $C_2H_4(SO_3H)_2$ (dicke Flüssigkeit).

Oxyäthylsulfosäure, *Isäthionsäure*, $CH_2(OH)—CH_2(SO_3H)$.

Durch Behandeln von Alkohol mit Schwefelsäureanhydrid, auch durch directe Vereinigung des letzteren mit Aethylen entsteht **Carbylsulfat,** $C_2H_4S_2O_6$, eine zerfliessliche, krystallinische Masse, die sich mit Wasser sogleich verbindet zu *Aethionsäure* (s. u.). Letztere wird durch Kochen mit Wasser leicht in Schwefelsäure und Isäthionsäure verwandelt.

Die Isäthionsäure ist isomer mit der Aethylschwefelsäure, von ihr aber scharf durch ihre Nichtverseifbarkeit unterschieden. Sie entsteht auch durch Oxydation von Monothioäthylenglycol, $CH_2(OH)—CH_2.SH$, mit Salpetersäure, ist daher eine Sulfosäure (s. S. 115). Dicke Flüssigkeit, welche zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarren kann. Bildet beständige Salze, auch einen Aethylester etc.

Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid entsteht das Chlorid, $C_2H_4.Cl.SO_2Cl$. Dieses zersetzt sich mit Wasser zu **Chloräthylsulfosäure,** $CH_2Cl—CH_2(SO_3H)$. Durch Umsetzung mit Ammoniak entsteht hieraus (*Kolbe*) das

Taurin, $C_2H_7NSO_3$ (*Gmelin*), welches in der Galle der Ochsen und vieler anderer Thiere (verbunden mit Cholsäure, als *Taurocholsäure*), auch in den Nieren, den Lungen etc. sich findet. Grosse monokline Prismen, in Alkohol unlöslich, in heissem Wasser leicht löslich; zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Es hat nach obiger Bildungsweise die Constitution $\begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ CH_2.SO_3H \end{matrix}$, Amidoäthylsulfosäure. Es vereinigt seiner Constitution entsprechend in sich die Eigenschaften eines alkoholischen Amins und einer Sulfosäure, ist daher zugleich Base und Säure, und vermag z. B. mit Alkalien unbeständige Salze zu bilden, hingegen nicht mit Säuren; die Amid- und die Sulfogruppe im Molecül neutralisiren sich gewissermaassen gegenseitig, und so hat Taurin neutrale Reaction. Durch salpetrige Säure wird es als primäres Amin in Isäthion-

säure übergeführt. Als Sulfosäure eines Alkohols wird es beim Kochen mit Alkalien und Säuren nicht verändert.

Homologe des Taurins sind synthetisch dargestellt.

Aethionsäure, $CH_2(O.SO_3H)-CH_2(SO_3H)$ (s. o.), ist ein Schwefelsäureester der Isäthionsäure, worin diese als Alkohol fungirt. Ihr Anhydrid ist das oben genannte Carbylsulfat.

Die Constitutionsformel des (disecundären) **Diäthylendiamins,** $N_2H_2(C_2H_4)_2$, ist die folgende: $C_2H_4<{NH \atop NH}>C_2H_4$.

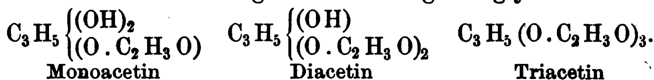
Es liegt also hier eine Verbindung mit sogenannter „geschlossener Kette“ oder „ringförmiger Atombindung“ vor.

B. Dreiwerthige Alkohole.

Dreiwerthig sind solche Alkohole, welche mit einer einbasischen Säure drei Reihen von Estern zu bilden vermögen, derart, dass sie zur Bildung des neutralen Esters drei Molecüle einer solchen Säure erfordern.

Man hat in ihnen drei Hydroxyle anzunehmen, so dass ihr chemischer Charakter bedingt ist dadurch, dass entweder nur ein oder zwei oder schliesslich alle drei Hydroxyle unter Bildung von Aethern, Estern, Aminen etc. in Reaction treten.

So existiren z. B. folgende drei Essigsäureglycerinester:



$$C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\(O.C_2H_3O)\end{cases} \qquad C_3H_5\begin{cases}(OH)\\(O.C_2H_3O)_2\end{cases} \qquad C_3H_5(O.C_2H_3O)_3.$$

Monoacetin — Diacetin — Triacetin

Auch sind wieder, wie schon bei den zweiwerthigen Alkoholen, Verbindungen bekannt, welche an Stelle von Hydroxyl mehrere verschiedene Substituenten enthalten.

Die dreiwerthigen Alkohole sind farblose, dicke, in Wasser meistens leicht lösliche Flüssigkeiten von süssem Geschmack und hohem Siedepunkt.

Dreiwerthige Alkohole mit einem oder zwei Kohlenstoffatomen sind nicht bekannt, in Uebereinstimmung mit dem S. 139 und 195 Dargelegten; ein Kohlenstoffatom bindet also nur je ein Hydroxyl.

So ist die Verbindung $CH(OH)_3$ nicht existenzfähig. Derivate derselben sind die Orthoameisensäureester (S. 157).

Der **Orthoessigsäureester,** $CH_3-C(OC_2H_5)_3$ (flüssig, Siedepunkt 142°), ist ebenfalls ein Derivat einer für sich nicht existirenden Trihydroxylverbindung.

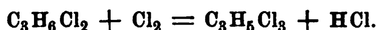
Glycerin, *Oelsüss*, $C_3H_5(OH)_3$ (*Scheele* 1779, Formel festgestellt durch *Pelouze* 1836, Constitution durch *Berthelot* und *Würtz*).

Synthese: Aus Glyceryltrichlorid, $C_3H_5Cl_3$ (s. S. 78), durch Erhitzen mit Wasser auf 170°:



$$CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_2Cl + 3H_2O = CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH_2(OH) + 3HCl.$$

Das Glyceryltrichlorid seinerseits erhält man aus dem synthetisch zugänglichen Isopropyljodid durch Ueberführung in Propylen, Addition von Chlor und Erhitzen des gebildeten Propylendichlorids mit Chlorjod (*Friedel* und *Silva*, Bull. Soc. Chim. **20**, 98):



$$C_3H_6Cl_2 + Cl_2 = C_3H_5Cl_3 + HCl.$$

Die *Constitution* des Glycerins folgt aus dieser Synthese wie aus seiner Beziehung zur Tartronsäure (S. 244); die drei Hydroxyle sind auf die drei Kohlenstoffatome vertheilt.

Glycerin entsteht ferner durch Oxydation des Allylalkohols mit Kaliumpermanganat.

Darstellung. Zur Darstellung des Glycerins werden die in der Natur vorkommenden Fette oder Oele (S. 171), namentlich Olivenöl, durch überhitzten Wasserdampf, oder durch Erhitzen mit Kalk und Wasser (*Milly*), oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure verseift (S. 84 und 171). Das Glycerin wird mit überhitztem Wasserdampf überdestillirt und durch partielle Condensation der Dämpfe unter Anwendung von Thierkohle gewonnen.

Eigenschaften. Glycerin ist ein dicker, farbloser Syrup vom spec. Gew. 1,27. Es erstarrt in starker Kälte zu candiszuckerartigen Krystallen vom Schmelzpunkt + 20°. Es siedet bei 290°, ist aber in unreinem Zustande nur im luftverdünnten Raume unzersetzt destillirbar. Sehr hygroskopisch; mischt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse. In Aether ist es unlöslich.

Verwendung. Bei der Fabrikation von Liqueuren, Fruchtconserven (Kunstwein etc.); zu nicht trocknenden Stempelfarben, zu Seifen; mit Leim gemischt zu Buchdruckerwalzen; äusserlich als Heilmittel, zumal aber zur Nitroglycerindarstellung und in der Farbenindustrie.

Verhalten: 1) Bildet mit Alkalien und anderen Metallhydroxyden lösliche, leicht rückwärts zersetzbare Alkoholate.

2) Giebt durch Austausch der typischen Wasserstoffatome gegen Alkyl Aether, z. B. Monoäthylin, $C_3H_5(OH)_2(OC_2H_5)$, und Triäthylin, $C_3H_5(OC_2H_5)_3$, unzersetzt siedende Flüssigkeiten.

3) Bildet als Alkohol die mannigfaltigsten Ester; so mit

Schwefelsäure die leicht verseifbare **Glycerinschwefelsäure**, $C_3H_5(OH)_2(O.SO_3H)$; mit Phosphorsäure die **Glycerinphosphorsäure**, $C_3H_5(OH)_2(O.PO_3H_2)$; mit Salpetersäure das Nitroglycerin (s. f. S.); mit Salzsäure die Chlorhydrine; mit den höheren Fettsäuren die Fette (s. S. 171).

Verhalten gegen Jod und Phosphor siehe S. 74.

4) Liefert durch Austausch von OH gegen SH oder NH_2 Verbindungen von Mercaptan- resp. Amincharakter.

5) Liefert durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser Acroleïn (s. S. 147); durch indirecten Austritt eines Molecüls Wasser den Glycidalkohol (Glycid), $C_3H_6O_2$ (s. u.).

6) Oxydation führt je nach den Bedingungen zu Glycerinaldehyd, Glycerinsäure, Tartronsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Blausäure, Essigsäure, Ameisensäure. Halogene oxydiren, substituiren nicht.

7) Durch gewisse Spaltpilzgährungen (s. B. **16**, 844) liefert es Normalbutylalkohol, Capronsäure und Buttersäure.

Derivate des Glycerins.

Chlorhydrine (Chlorwasserstoffester). Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff entstehen die **Mono-** und **Di-**, daraus durch Phosphorpentachlorid das **Trichlorhydrin.** Die beiden ersteren existiren in je zwei isomeren Modificationen.

Das α-Monochlorhydrin, $CH_2(OH)—CH(OH)—CH_2Cl$, entsteht auch aus Epichlorhydrin (s. f. S.) und Wasser; α-Dichlorhydrin, $CH_2Cl—CH(OH)—CH_2Cl$, aus Epichlorhydrin und Salzsäure; β-Monochlorhydrin, $CH_2(OH)—CHCl—CH_2(OH)$, und β-Dichlorhydrin, $CH_2(OH)—CHCl—CH_2Cl$, aus Allylalkohol resp. Allylchlorid durch Addition von unterchloriger Säure.

Die Chlorhydrine sind in Wasser mehr oder weniger leicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche, niedriger als Glycerin siedende Flüssigkeiten. Sie können auch als gechlorte Propylenglycole bezw. Propylalkohole (das Trichlorhydrin, $C_3H_5Cl_3$, als dreifach gechlortes Propan, s. S. 78) aufgefasst werden, und werden durch Rückwärtssubstitution demnach in die entsprechenden chlorfreien Alkohole (resp. Propan) verwandelt.

Glycidverbindungen. Durch Wasseraustritt leitet sich aus dem Glycerin eine Verbindung ab, welche die Eigenschaften des Aethylenoxyds und eines einwerthigen Alkohols in sich vereinigt, der **Glycidalkohol**, $CH_2\overset{O}{\frown}CH—CH_2.OH$, $= C_3H_5O.OH$.

Man erhält denselben z. B. aus α-Monochlorhydrin durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mittelst Baryt (so wie Aethylenchlorhydrin das Aethylenoxyd liefert). Farblose, bei 162⁰ siedende, mit

Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, welche sich mit Wasser wieder zu Glycerin, mit Chlorwasserstoff zu Chlorhydrin vereinigt, und als Alkohol Aether, Ester (Glycidester) etc. bildet. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Ist isomer mit Propionsäure. Sein Chlorwasserstoffester ist das

Epichlorhydrin, $C_3H_5O.Cl$, eine dem Monochloraceton isomere, in Wasser unlösliche, leicht bewegliche Flüssigkeit von Chloroformgeruch, Siedepunkt 117°, welche aus den beiden Dichlorhydrinen durch Chlorwasserstoffabspaltung entsteht und wieder Chlorwasserstoff etc. zu addiren vermag. Ist auch isomer mit Propionylchlorid (S. 184).

Salpetersäureester. **Nitroglycerin,** *Trinitrin,* $C_3H_5(O.NO_2)_3$. Entsteht aus Glycerin durch Behandeln mit einem kalten Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure. Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel von süssem, brennend gewürzhaftem Geschmack. Giftig. Spec. Gew. 1,6. Erstarrt bei — 20°. Verbrennt ohne Explosion, explodirt aber bei raschem Erhitzen, wie durch Schlag oder Stoss mit furchtbarer Heftigkeit (*Nobel's* Sprengöl). In Kieselguhr aufgesaugt (3 : 1) bildet es den Dynamit (*Nobel* 1867), der gegen Stoss etc. unempfindlich ist (B. 9, 1802), durch Knallquecksilber aber aufs Heftigste explodirt. — Wird durch Alkali oder Schwefelammon verseift.

Ester organischer Säuren. **Monoformin,** $C_3H_5(OH)_2(O.CHO)$ (s. S. 163), ist eine ölige, in Wasser lösliche, leicht verseifbare Flüssigkeit, welche beim Erhitzen Allylalkohol (s. S. 96) liefert.

Die *Acetine* (S. 204), z. B. **Diacetin,** $C_3H_5(OH)(OC_2H_3O)_2$, sind hochsiedende, in Wasser und Aether lösliche Flüssigkeiten, die synthetisch erhaltbar sind und technische Verwendung zum Lösen aufzudruckender basischer Farbstoffe finden.

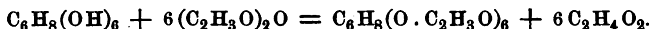
Mono-, Di- und Tripalmitin, $C_3H_5(OH)_2(O.C_{16}H_{31}O)$ etc., sind synthetisch darstellbare, bei fast gleichen Temperaturen (58°, 59°, 66°) schmelzende Massen. Das Tripalmitin ist aus Palmöl (s. S. 170) darstellbar und bildet wie das **Tristearin,** Sm.-P. 72°, perlmutterglänzende Blättchen; hingegen ist das **Trioleïn,** $C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)_3$, der Hauptbestandtheil des Olivenöls, ein erst bei — 6° erstarrendes Oel. — Ueber pflanzliche und thierische Fette und Oele s. a. S. 170.

C. Vier- und höherwerthige Alkohole.

Vier-, fünf- und sechswerthige Alkohole sind solche, welche mit 4, 5 resp. 6 Molecülen einer einbasischen Säure zu einem

neutralen Ester zusammentreten, in deren Molecül mithin vier, fünf oder sechs alkoholische Hydroxyle anzunehmen sind.

Man erkennt die Werthigkeit eines zu untersuchenden Alkohols an der Anzahl der durch Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron eintretenden Acetylgruppen, z. B.:

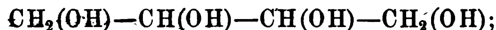


$$C_6H_8(OH)_6 + 6(C_2H_3O)_2O = C_6H_8(O.C_2H_3O)_6 + 6C_2H_4O_2.$$

Man kann auch den Ester des betreffenden Alkohols mit einer halogenhaltigen Säure (besonders geeignet ist Brombenzoësäure) darstellen und aus dem ermittelten Bromgehalt des Esters die Anzahl der eingetretenen Säurereste, d. i. der ersetzten Hydroxyle, ableiten.

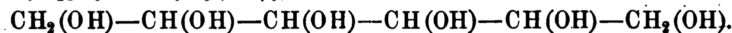
Die höherwerthigen Alkohole sind meist feste, krystallisirte Verbindungen von süssem Geschmack. Sie finden sich z. Th. in der Natur, und entstehen durch Reduction der zugehörigen zuckerähnlichen Aldehyde oder Zuckerarten und der entsprechenden einbasischen Oxysäuren (Mannonsäure etc.) mittelst Natriumamalgam (*E. Fischer*, B. 22, 2204). Umgekehrt gehen sie durch vorsichtige Oxydation mit Bromwasser zunächst in jene Zucker, dann in die Säuren über. Sie sind meist nicht unzersetzt flüchtig. Ihre Derivate sind denjenigen des Glycols und Glycerins ganz analog.

Ihre **Constitution** bestimmt sich dadurch, dass nach der S. 139, 195 etc. besprochenen Gesetzmässigkeit nicht mehr als eine Hydroxylgruppe an je ein Kohlenstoffatom ohne sofortige Wasserabspaltung gebunden sein kann, so dass ein vierwerthiger Alkohol mindestens vier, ein sechswerthiger Alkohol mindestens sechs Kohlenstoffatome enthalten muss. Demgemäss hat der wichtigste vierwerthige Alkohol, der Erythrit, $C_4H_{10}O_4$, $= C_4H_6(OH)_4$, die Formel:



$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH_2(OH);$$

desgleichen der niedrigste sechswerthige Alkohol, Mannit, $C_6H_{14}O_6$, $= C_6H_8(OH)_6$, die Formel:



$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH_2(OH).$$

Diese niedrigsten, nach der Theorie existenzfähigen Alkohole sind gleichzeitig die einzigen, welche grössere Wichtigkeit besitzen.

1. Vierwerthige Alkohole. Als Ester des hypothetischen Alkohols, $C(OH)_4$, welcher als normales Hydrat der Kohlensäure (Orthokohlensäure) betrachtet werden kann, aber nicht existenzfähig ist, ist der **„Orthokohlensäureäthylester"**, *Basset's* Kohlensäureäther, $C(OC_2H_5)_4$, zu betrachten, eine ätherisch riechende Flüssigkeit vom S.-P. 159°.

Erythrit, *Erythroglucin* oder *Phycit*, $C_4H_6(OH)_4$ (*Stenhouse*), kommt frei in Protococcus vulgaris, und gebunden an Orsellinsäure als Ester (Erythrin) in vielen Flechten und einigen Algen vor. Grosse quadratische, in Alkohol schwer, in Aether nicht lösliche Krystalle. Sm.-P. 112⁰; S.-P. gegen 330⁰. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoff liefert er secundäres Butyljodid (S. 93, nach S. 71, 3b).

Ueber einen **Pentaerythrit,** $C_5H_{12}O_4$, vgl. Ch. Ztg. 1890, 1325.

2. Fünfwerthige Alkohole.

Pentoxypentan, *Arabit*, $C_5H_7(OH)_5$, entsteht aus Arabinose durch Reduction mit Natriumamalgam. Feine Prismen oder Nadeln von süssem Geschmack. Sm.-P. 102⁰. Ein homologer Alkohol, $C_6H_9(OH)_5$, entsteht aus Isodulcit.

Rhamnit, $C_5H_8(OH)_5CH_3$, entsteht analog aus Rhamnose. Sm.-P. 121⁰; der vorigen Verbindung sehr ähnlich.

3. Sechswerthige Alkohole. Mannit, $C_6H_{14}O_6, = C_6H_8(OH)_6$ (*Proust* 1800), kommt in den Pflanzen sehr häufig vor, so in der Lärche, in Viburnum Opulus, in der Sellerie, den Blättern von Syringa vulgaris, im Zuckerrohr, in Agaricus integer, im Roggenbrot, und zumal in der Mannaesche, Fraxinus ornus, deren eingetrockneter Saft die Manna bildet. Kann aus Traubenzucker, besser Fruchtzucker, von denen er sich durch einen Mehrgehalt von zwei Atomen Wasserstoff unterscheidet, durch Reduction vermittelst Natriumamalgam gewonnen werden:



$$C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6.$$

Er bildet feine Nadeln oder rhombische Prismen, die in kaltem Wasser und kochendem Alkohol leicht löslich sind. Rechtsdrehend: **„d-Mannit"**. (Auch eine linksdrehende und eine inactive Modification sind bekannt: **l-** und **i-Mannit**; näheres siehe bei Mannonsäure.) Sm.-P. 166⁰. Geht beim Erhitzen in Anhydride (Mannitan, $C_6H_{12}O_5$, und Mannid, $C_6H_{10}O_4$) über. Vorsichtige Oxydation führt zunächst in die entsprechende optische Modification der Lävulose (B. 19, 911) und Mannose (s. d.) über. Salpetersäure oxydirt zu Zuckersäure (s. diese); Jodwasserstoff reducirt zu secundärem Hexyljodid (S. 75).

Der Salpetersäureester, $C_6H_8(O.NO_2)_6$, **Nitromannit,** bildet glänzende Nadeln und ist explodirbar. Das **Acetat,** $C_6H_8(O.C_2H_3O)_6$, entsteht durch Essigsäureanhydrid.

Dulcit, *Melampyrin*, $C_6H_8(OH)_6$, ist dem Mannit isomer und gleichfalls in der Natur weit verbreitet, so in Melampyrum- und Evonymusarten; in der Dulcitmanna (Madagascar) etc. Entsteht aus Milchzucker und Galactose durch Natriumamalgam. Grosse mono-

kline Prismen. Salpetersäure oxydirt zu Schleimsäure (s. diese). Jodwasserstoff reducirt Dulcit zu demselben Hexyljodid wie den Mannit. Die Isomerie beider Verbindungen ist wahrscheinlich eine physicalische.

Sorbit, $C_6H_8(OH)_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Stereoisomer mit Mannit. In den Vogelbeeren enthalten. Entsteht durch Reduction der d-Glucose wie (neben d-Mannit) des d-Fruchtzuckers. Kleine, farblose Krystalle. Liefert bei gemässigter Oxydation d-Glucose.

Homolog ist der **Rhamnohexit,** $C_6H_7(OH)_6(CH_3)$. Vgl. B. **23**, 3102.

Zu den fünf- und sechswerthigen Alkoholen stehen in naher Beziehung die Kohlenhydrate (s. d.). Erstere unterscheiden sich von letzeren dadurch, dass sie alkalische Kupferlösung nicht reduciren (ausgenommen Dulcit).

4. Ein *siebenwerthiger* Alkohol ist der

Perseït *Mannoheptit*, $C_7H_{16}O_7$, welcher aus den Samen von Laurus Persea gewonnen wird und feine Nadeln bildet. Er ist synthetisch dargestellt worden (*E. Fischer*, B. **23**, 930); desgl. ein *achtwerthiger* Alkohol (Octit), der

Mannoctit, $C_8H_{18}O_8$ (B. **23**, 2226).

Oxydationsproducte der mehrwerthigen Alkohole.

So wie die einwerthigen Alkohole durch Oxydation, falls sie primär sind, in Aldehyde und Säuren, falls sie secundär sind, in Ketone mit gleich vielen Kohlenstoffatomen im Molecül übergehen, so leiten sich von den mehrwerthigen Alkoholen durch Oxydation *mehrwerthige Aldehyde, Ketone und mehrbasische Säuren* ab. So giebt das Glycol durch Oxydation den Aldehyd CHO–CHO, das Glyoxal, welches als ein „zweiwerthiger" Aldehyd oder „*Dialdehyd*" zu bezeichnen ist; ein zweiwerthiges Keton oder „*Diketon*" ist das Diacetyl, CH_3–CO–CO–CH_3 (s. u.), eine zweibasische Säure die Oxalsäure, COOH–COOH. Derartige zwei- und mehrwerthige Verbindungen stehen zu den einwerthigen in genau demselben Verhältniss wie die mehrwerthigen Alkohole zu den einwerthigen.

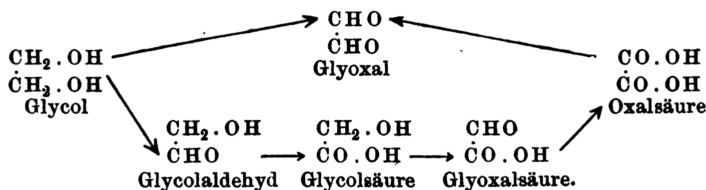
Durch Oxydation mehrwerthiger Alkohole entstehen aber nicht nur (resp. können entstanden gedacht werden) Aldehyde, Ketone und Säuren, sondern auch *zahlreiche Verbindungen, welche*

eine chemische Doppelnatur besitzen, insofern als sie in sich die Eigenschaften mehrerer dieser Körperclassen gleichzeitig vereinigen. Es sind dies die *Aldehydalkohole*, welche gleichzeitig Alkohol und Aldehyd sind, die *Ketonalkohole* (gleichzeitig Alkohol und Keton), *Alkoholsäuren* (gleichzeitig Alkohol und Säure), *Aldehydsäuren*, *Ketonsäuren* und *Ketonaldehyde*.

Eine Aldehydsäure z. B. vermag also einerseits als Säure Salze, Ester, Amide zu bilden, welchen die typischen Ester- etc. -Eigenschaften zukommen, andererseits als Aldehyd ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, mit Natriumbisulfit sich zu verbinden, mit Hydroxylamin zu reagiren etc.

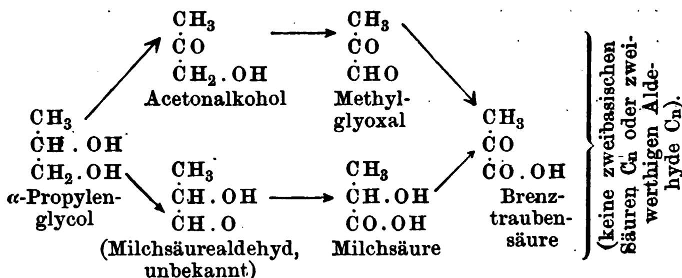
Uebersicht der Oxydationsproducte:

a) Der zweiwerthigen diprimären Alkohole:



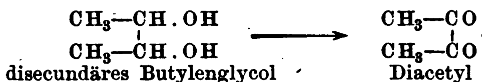
Mögliche Producte: zweiwerthige Aldehyde, zweibasische Säuren, Alkoholaldehyde, Alkoholsäuren, Aldehydsäuren.

b) Der zweiwerthigen primär-secundären Alkohole:



Mögliche Producte: Aldehydalkohole, Ketonalkohole, Ketonaldehyde, Alkoholsäuren, Ketonsäuren.

c) Der zweiwerthigen disecundären Alkohole: Diketone (keine zweibasischen Säuren oder Alkoholsäuren C_n), z. B.:



disecundäres Butylenglycol — Diacetyl

d) Der anderen zweiwerthigen Alkohole: leicht abzuleiten.

e) Die drei- und höherwerthigen Alkohole vermögen durch Oxydation die verschiedensten Producte, zumal höherwerthige Ketonalkohole, Alkoholsäuren, Ketonsäuren und mehrbasische Säuren zu liefern.

Demnach sind im Folgenden zu besprechen die Aldehydalkohole, die Ketonalkohole, die mehrwerthigen Aldehyde und Ketone, die einbasischen Alkoholsäuren, Aldehydsäuren und Ketonsäuren, und die mehrbasischen Säuren.

Die wichtigsten unter diesen Verbindungen sind die Alkoholsäuren, die mehrbasischen Säuren und die Ketonsäuren.

Aus Zweckmässigkeitsgründen seien die mehrwerthigen einbasischen Säuren vorangestellt.

IX. Mehrwerthige einbasische Säuren und verwandte Verbindungen.

A. Zweiwerthige einbasische Säuren.

Glycolsäure $CH_2(OH)(CO_2H)$,
Oxypropionsäuren $C_2H_4(OH)(CO_2H)$,
Oxybuttersäuren $C_3H_6(OH)(CO_2H)$,
Oxyvaleriansäuren $C_4H_8(OH)(CO_2H)$,
Oxycapronsäuren $C_5H_{10}(OH)(CO_2H)$, etc.

Die zweiwerthigen Alkoholsäuren oder „zweiwerthigen (zweiatomigen) einbasischen Säuren“ sind Verbindungen, welche in ihrem chemischen Charakter *die Eigenthümlichkeiten eines Alkohols und einer Säure vereinigen*, demgemäss *sowohl als Alkohole wie als Säuren und auch als beides gleichzeitig Abkömmlinge zu bilden im Stande sind.*

Diese Abkömmlinge sind theils leicht verseifbar und correspondiren dann den Säurederivaten: Estern, Chloriden, Amiden, theils sind sie gegen verseifende Mittel (relativ) beständig und entsprechen mithin den Alkoholderivaten: Aethern, Aminbasen etc. (siehe Tabelle S. 217).

Die Anfangsglieder der Reihe zweiwerthiger einbasischer Säuren, gleichzeitig die wichtigsten: die Glycolsäure und die

Milchsäuren, sind dickflüssige Syrupe, welche unter dem Exsiccator krystallinisch erstarren und sich leicht unter Wasserabspaltung in Anhydride umwandeln.

Sie sind beim Erhitzen nicht unzersetzt flüchtig. In Wasser, meist auch in Alkohol und Aether, sind sie leicht löslich.

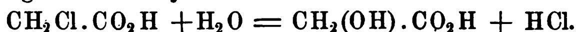
Man nennt sie *zweiwerthig*, da sie durch Oxydation der zweiwerthigen Alkohole entstehen können und nach der Theorie zwei Hydroxyle enthalten. Als Säuren sind sie *einbasisch*. Man nennt sie auch vielfach *Oxysäuren*, *Oxyfettsäuren*, da sie sich von den Fettsäuren durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Hydroxyl, mithin in analoger Weise wie die Alkohole von den Kohlenwasserstoffen ableiten:


CH_3–CO_2H, Essigsäure; $CH_2(OH)$–CO_2H, Oxyessigsäure.

Man kann sie auch als *Carbonsäuren der einwerthigen Alkohole* betrachten, z. B. Milchsäure, $C_2H_4(OH)CO_2H$, als Aethylalkoholcarbonsäure.

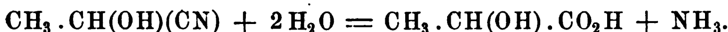
Bildung. 1. Durch gemässigte *Oxydation* der Glycole (siehe die Uebersicht S. 211).

2. Aus den *Fettsäuren* durch Vermittelung ihrer Monohalogensubstitutionsproducte, deren Halogen oft leicht gegen Hydroxyl ausgetauscht werden kann. So entsteht aus Monochloressigsäure die Glycolsäure:


$$CH_2Cl.CO_2H + H_2O = CH_2(OH).CO_2H + HCl.$$

Weiteres s. S. 178. Bedingung zum Eintritt der Reaction ist die α-Stellung des Halogens zum Carboxyl (s. S. 178).

3. Aus den um ein Kohlenstoffatom ärmeren *Aldehyden* und *Ketonen* durch Darstellung ihrer *Cyanwasserstoff*verbindungen (s. S. 141 und 150) und Verseifung der letzteren. So entsteht aus dem Aldehyd Aethylidencyanhydrin (s. S. 141) und daraus Milchsäure:


$$CH_3.CH(OH)(CN) + 2H_2O = CH_3.CH(OH).CO_2H + NH_3.$$

Da die Aldehyde und Ketone aus den betreffenden Alkoholen leicht zugänglich sind, so hat man in dieser Reaction ein Mittel, aus den Alkoholen $C_nH_{2n+1}(OH)$ die Säuren $C_nH_{2n}(OH)(CO_2H)$ darzustellen, d. h. in sie ein Carboxyl an Stelle von Wasserstoff einzuführen (wichtige Synthese).

4. Aus den *Glycolcyanhydrinen* durch Verseifung; so entsteht aus Aethylencyanhydrin (S. 199) Aethylenmilchsäure:


$$CH_2(OH)–CH_2.CN + 2H_2O = CH_2(OH)–CH_2–CO_2H + NH_3.$$

Da die Cyanhydrine leicht aus den Glycolen erhalten werden können, so repräsentirt diese Bildung der Oxysäuren einen Austausch eines **Hydroxyls** der Glycole gegen **Carboxyl** und ist analog der Bildung der Essigsäure aus Methylalkohol.

5. Durch Reduction von *Aldehydsäuren* und *Ketonsäuren* (z. B. Milchsäure aus Brenztraubensäure, S. 220). Diese Reaction entspricht der Bildung der Alkohole aus Aldehyden oder Ketonen durch Reduction.

6. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *Amidosäuren* (siehe Glycocoll). Dies ist eine der Bildung von Alkoholen aus Aminen correspondirende Reaction.

7. Durch *directe Oxydation* (Hydroxylirung) entstehen Oxysäuren aus Fettsäuren gleichen Kohlenstoffatomgehalts, wenn diese eine CH-gruppe, d. i. ein „*tertiäres*“ Wasserstoffatom, enthalten:

$$\underset{\text{Isobuttersäure}}{(CH_3)_2:\dot{C}H-CO_2H} + O = \underset{\alpha\text{-Oxyisobuttersäure}}{(CH_3)_2:C(OH)-CO_2H.}$$

Constitution und Isomerien. Als Oxyverbindungen der Fettsäuren können die Säuren der vorliegenden Reihe stets in gleich vielen isomeren Modificationen existiren, als Monohalogensubstitutionsproducte der Fettsäuren möglich sind. So giebt es **eine** Glycolsäure, analog der einen Monochloressigsäure, aber schon die Milchsäure ist in zwei isomeren Formen denkbar, welche beide existiren und der α- und β-Chlorpropionsäure (S. 177) entsprechen; sie werden als α- und β-*Oxy*propionsäure bezeichnet:

$CH_3-CHCl-CO_2H$	$CH_3-CH(OH)-CO_2H$
α-Chlorpropionsäure	α-Oxypropionsäure (gew. Milchs.)
$CH_2J-CH_2-CO_2H$	$CH_2(OH)-CH_2-CO_2H$
β-Jodpropionsäure	β-Oxypropions. (Aethylenmilchs.).

Von den zwei Buttersäuren können sich der Theorie nach ableiten:

a) von der normalen Säure, $\underset{\gamma}{CH_3}-\underset{\beta}{CH_2}-\underset{\alpha}{CH_2}-CO_2H$:

eine α-, β- und γ-Oxybuttersäure;

b) von der Isobuttersäure, $\begin{matrix}\beta\ CH_3\\ \beta\ CH_3\end{matrix}\!>\!\underset{\alpha}{CH}-CO_2H$:

eine α- und eine β-Oxyisobuttersäure.

Die Constitution dieser Oxysäuren erschliesst sich oft schon aus ihrer Bildung. So zeigt die Bildung der gewöhnlichen Milchsäure nach 3. aus Aldehyd, CH_3-CHO, dass sie die Gruppe $CH_3-CH=$, „**Aethyliden**“, enthält; sie heisst daher auch „***Aethylidenmilchsäure***“. Hingegen ist die Bildung der β-Oxypropionsäure nach 4. aus Glycol mittelst des Glycolcyanhydrins ein Beweis

dafür, dass sie die Gruppe $-CH_2-CH_2-$, „Aethylen", enthält; daher der Name „*Aethylenmilchsäure*".

Auch das Verhalten der Oxysäuren giebt meist über ihre Constitution Aufschluss. Lassen sie sich z. B. zu zweibasischen Säuren (die zwei Carboxyle enthalten) oxydiren, so müssen sie eine primäre Alkoholgruppe $-CH_2.OH$, enthalten, da nur eine solche durch Oxydation neues Carboxyl liefert. Die Aethylenmilchsäure ist also eine „primäre"-Alkoholsäure. Ihr Isomeres, die Aethylidenmilchsäure, ist analog eine „secundäre" Alkoholsäure, während die α-Oxyisobuttersäure (s. oben) eine „tertiäre" Alkoholsäure ist, d. h. Säure und tertiärer Alkohol gleichzeitig.

Verhalten. 1. Der chemische Doppelcharakter der Oxysäuren wird bei der Glycolsäure näher erläutert werden. Als Säuren bilden sie Salze, Ester, Amide; als Alkohole Aether, Amine etc. Unter diesen Derivaten verdienen besonderes Interesse die alkoholischen Amine der Säuren, die sogenannten *Aminsäuren* oder *Amidosäuren*. Siehe Glycocoll, S. 217.

2. Die Oxysäuren bilden verschiedene Arten von *Anhydriden* (s. S. 217), nämlich a) als Alkohole; b) ein Molecül als Alkohol bildet mit einem zweiten Molecül als Säure unter Wasseraustritt einen Ester; c) eine solche Esterbildung geht zum zweiten Male vor sich; d) ein Molecül verliert Wasser unter Bildung eines inneren Anhydrids (Esters), eines sogenannten *Lactons* (s. S. 223).

3. Verhalten bei der Oxydation siehe S. 211, und bei den einzelnen Verbindungen.

4. So wie die Alkohole durch Wasserabspaltung in Olefine, so können manche (besonders die β-) Oxysäuren analog in ungesättigte einbasische Säuren übergehen (siehe Hydracylsäure, S. 221).

5. Durch Halogen tritt nicht Substitution, sondern Oxydation ein.

6. Erhitzen mit Jodwasserstoff bildet die zugehörigen Fettsäuren (so wie Alkohole durch Jodwasserstoff in Kohlenwasserstoffe übergehen).

7. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure tritt bei den α-Oxysäuren Abspaltung von Ameisensäure und Rückbildung des nach Bildungsweise 3. zu Grunde liegenden Aldehyds oder Ketons ein. Die β-Oxysäuren hingegen zerfallen dabei — wie auch beim Erhitzen für sich — in Wasser und Säuren der Acrylsäurereihe. Auch unterscheiden sich die α-, β-, γ- etc. -Oxysäuren durch die Leichtigkeit, mit welcher sie Anhydride (Lactone, s. u.) bilden.

Glycolsäure, Oxyessigsäure.

Glycolsäure, $CH_2(OH)—CO.OH$ (*Strecker* 1848).

Vorkommen: in den unreifen Weintrauben, den Blättern des wilden Weins etc.

Bildung (s. a. S. 213). 1. Durch Oxydation des Glycols mit verdünnter Salpetersäure (*Würtz*).

2. Durch Oxydation des Alkohols mittelst verdünnter Salpetersäure (*Debus*), neben Glyoxal und Glyoxalsäure; ferner bei der Oxydation von Glucosen durch Silberoxyd (Ann. **205**, 193).

3. Durch Reduction der Oxalsäure mit Zink und Schwefelsäure.

4. Aus Formaldehyd synthetisch nach Bildungsweise 3, S. 213.

5. *Darstellung* aus Monochloressigsäure nach S. 213, besonders beim Kochen mit Wasser und Marmor (Ann. **200**, 76).

Eigenschaften. Farblose, luftbeständige Nadeln oder Blätter, in Wasser sehr leicht löslich, auch in Alkohol und Aether. Sm.-P. 80°. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Die Alkalisalze sind zerfliesslich, das Calciumsalz in Wasser schwer löslich, desgleichen das blaue Kupfersalz.

Derivate (s. Tab. S. 217). Die Glycolsäure bildet als Säure Salze, Ester, z. B. Glycolsäureäthylester, ein Chlorid, Glycolsäurechlorid, und ein Amid, Glycolamid, welche alle leicht, zum Theil schon beim Erwärmen mit Wasser, verseift werden. Diese Derivate haben alle noch Alkoholcharakter. Bildet hingegen die Glycolsäure als Alkohol Derivate, so vereinigen sich umgekehrt in diesen die Eigenschaften der bezüglichen Alkoholderivate mit denen einer Säure, da alsdann das alkoholische Hydroxyl der Gruppe $-CH_2.OH$ in Reaction tritt, während die Carboxylgruppe unverändert bleibt. Solche Derivate sind entweder Aether, wie die Aethylglycolsäure (s. Tab.), oder z. B. Amine, wie das Glycocoll, und als Alkoholderivate nicht verseifbar; oder es sind Ester des „Alkohols Glycolsäure“, z. B. Acetylglycolsäure, $CH_2(O.C_2H_3O)—CO_2H$, oder Monochloressigsäure (= Salzsäureester der Glycolsäure), und dann natürlich verseifbar. Diese letzteren Verbindungen haben noch Säurecharakter, und bilden daher ihrerseits wieder Ester, Chloride, Amide, welche stets durch Verseifung leicht in sie zurückverwandelt werden. — Eine Uebersicht über die wichtigsten Derivate der Glycolsäure bietet die folgende Tabelle:

Säurederivate	Alkoholderivate	Gemischte Derivate
$CH_2(OH)—CO.ONa$, Glycolsaures Natron.		$CH_2(ONa)—CO.ONa$ Dinatriumglycolat, zerf. durch Wasser in neutr. Salz u. Aetznatron.
$CH_2(OH)—CO.OC_2H_5$, Glycolsäureäthylester. Flüss., S.-P. 160°.	$CH_2(OC_2H_5)—CO.OH$, Aethylglycolsäure. Flüss., S.-P. 206°.	$CH_2(OC_2H_5)$-$CO(OC_2H_5)$, Aethylglycolsäureäthylester. Flüss., S.-P. 152°.
$CH_2(OH)—CO.Cl$, Glycolsäurechlorid. Oel, nicht unzersetzt flüchtig.	$CH_2Cl—CO.OH$, Monochloressigsäure.	$CH_2Cl—COCl$, Monochloracetylchlorid. Flüss., S.-P. 120°, stechend riechend.
$CH_2(OH)—CO.NH_2$, Glycolamid. Kryst., Sm.-P. 120°; keine Salze mit Basen.	$CH_2(NH_2)—CO.OH$, Glycocoll, (s. u.) kryst., Sm.-P. 236°. Salze mit Basen und Säuren.	$CH_2(NH_2)—CO(NH_2)$, Glycocollamid. Kryst.

Zu den Verbindungen der zweiten Verticalreihe gehört auch z. B. die **Thioglycolsäure**, $CH_2(SH)—CO.OH$ (gleichzeitig Säure und Mercaptan); zu jenen der dritten gemischte Verbindungen, wie $CH_2(NH_2)—CO(OC_2H_5)$ (s. Glycocoll). Wie leicht einzusehen, sind die neben einander stehenden Derivate der ersten und zweiten Verticalreihe stets einander isomer.

Anhydride der Glycolsäure. 1. **Diglycolsäure**, $C_4H_6O_5$, gleich $O(CH_2—CO.OH)_2$ (Alkoholanhydrid). Aus Monochloressigsäure z. B. beim Kochen mit Aetzkalk zu erhalten. Grosse rhombische Prismen. Wird als Alkoholäther beim Kochen mit Alkalien nicht verseift, hingegen beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120°. Zweibasische Säure.

2. **Glycolsäureanhydrid**, $C_4H_6O_5$, $= CH_2(OH)—CO.O(CH_2—CO.OH)$ (Esteranhydrid), entsteht beim Erhitzen der Glycolsäure auf 100°. Beim Kochen mit Wasser wieder hydrirbar.

3. **Glycolid**, $C_4H_4O_4$ (zweites Estersäureanhydrid),

$$\begin{array}{l} CH_2—O—CO \\ | \qquad\quad\;\; | \\ CO—O—CH_2, \end{array}$$

isomer der Fumarsäure, entsteht bei stärkerem Erhitzen der Glycolsäure. In Wasser fast unlösliches Pulver; beim Erhitzen mit Wasser wieder hydrirbar.

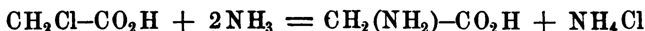
Glycocoll, *Glycin*, *Amidoessigsäure*, $CH_2(NH_2)—CO.OH$ (*Braconnot*, 1820). Ist der einfachste Repräsentant der wichtigen Classe der „*Amidosäuren*“, welche so genannt werden, weil sie sich von den Fettsäuren durch Austausch eines Wasserstoff-

atoms des Kohlenwasserstoffradicals gegen die Amidogruppe ableiten:

$CH_3.CO_2H$, Essigsäure; $CH_2(NH_2)(CO_2H)$, Amidoessigsäure.

Seine Bildungsweisen schliessen zugleich diejenigen der anderen Amidosäuren ein.

Bildung. 1. Aus Monochloressigsäure durch Erhitzen mit Ammoniak:



$$CH_2Cl\text{–}CO_2H + 2NH_3 = CH_2(NH_2)\text{–}CO_2H + NH_4Cl$$

(*Heintz*, Ann. **122**, 261; vergl. auch B. **23**, R. 654).

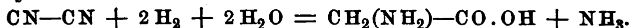
Daneben entstehen Di- und Triglycolamidsäure, $NH(CH_2\text{—}CO_2H)_2$, und $N(CH_2\text{—}CO_2H)_3$.

2. Beim Kochen von Leim mit Alkalien oder Säuren.

3. Bei der Spaltung der Hippursäure (Benzoylglycocoll, s. d.) durch Salzsäure, neben Benzoësäure.

4. Bei analoger Spaltung der Glycocholsäure (s. d.), neben Cholsäure.

5. Aus Cyankohlensäureäther durch nascirenden Wasserstoff, und aus Cyan durch Jodwasserstoff:



$$CN\text{—}CN + 2H_2 + 2H_2O = CH_2(NH_2)\text{—}CO.OH + NH_3.$$

6. Homologe des Glycocolls entstehen durch Behandeln des Aethylidencyanhydrins etc. mit Ammoniak, oder der Aldehydammoniake mit Cyanwasserstoff; die hierdurch zuerst gebildeten Amidocyanide, z. B. $CH_3\text{—}CH(NH_2)(CN)$, werden durch Kochen mit Salzsäure zu Amidosäuren verseift.

Eigenschaften. Das Glycocoll bildet farblose, grosse, rhombische, in Wasser leicht lösliche Säulen, die in absolutem Alkohol und Aether unlöslich sind. Sie schmecken süsslich, daher der Name „Leimzucker“ oder Glycocoll (*γλυκύς*, süss, *κόλλα*, Leim). Sm.-P. 236°. Zersetzt sich bei weiterem Erhitzen.

Verhalten. Das Glycocoll, wie alle Amidosäuren, vereinigt in sich die Eigenschaften eines alkoholischen (nicht verseifbaren) Amins und einer Säure. Es kann als carboxylirtes Methylamin, $NH_2.CH_2(CO_2H)$, aufgefasst werden. Es bildet daher sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze, von denen das Kupfersalz (Glycocollkupfer $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$, blaue Nadeln) charakteristisch ist; es wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Glycocolllösung erhalten. Auch die meisten anderen Amidosäuren bilden derartige charakteristische Kupfersalze, die zu ihrer Abscheidung dienen. Auch mit Salzen geht Glycocoll Verbindungen ein; ferner bildet es als Säure einen Aethylester, ein

Amid (s. Tab. S. 217) u. s. f. Durch Erhitzen mit Baryt wird es in Methylamin und Kohlensäure, durch salpetrige Säure in Glycolsäure übergeführt. Mit Eisenchlorid entsteht eine intensiv rothe Färbung.

Der Glycocolläthylester giebt mit salpetriger Säure den interessanten **Diazoessigester,** $CH(N_2)—CO.OC_2H_5$, aus welchem durch eine complicirtere Reaction das Hydrazin, $NH_2—NH_2$, dargestellt worden ist (*Curtius*, Journ. pr. Chem. [2] **38**, 396, 472).

Constitution. Im freien Glycocoll dürfte ein inneres Salz vorliegen, entsprechend der Formel $CH_2<\substack{NH_3 \\ CO.O}>$ (s. Betaïn).

Alkylderivate des Glycocolls sind:

Methylglycocoll	Trimethylglycocoll	Acetylglycocoll
$CH_2—NH(CH_3)$	$CH_2—N(CH_3)_3>$	$CH_2—NH(C_2H_3O)$
$CO.OH$	$CO.O$	$CO.OH$
Sarkosin	**Betaïn**	**Acetursäure**
(Spaltungsprod. des Kreatins u. Caffeïns)	(in d. Runkelrübe, verwandt m. Cholin)	u. s. f.,

welche alle synthetisch dargestellt worden sind.

Milchsäuren, $C_3H_6O_3$, $= C_2H_4(OH)(CO_2H)$.

(*Wislicenus*, Ann. **128**, 1; **166**, 3; **167**, 302, 346.)

Wie S. 214 dargelegt, können der Theorie nach zwei isomere Milchsäuren existiren: die α- und die β-Oxypropionsäure, oder Aethyliden- und Aethylenmilchsäure. Beide sind bekannt; erstere ist die gewöhnliche Gährungs-Milchsäure. Jedoch existirt noch eine dritte Modification, die Fleisch-Milchsäure, welche mit der α-Säure chemisch identisch, aber physicalisch von ihr verschieden ist.

Die genaue Untersuchung der verschiedenen Milchsäuren und die Erkenntniss ihrer zweiwerthig-einbasischen Natur (früher wurden sie für zweibasisch gehalten) haben viel zur Annahme der Theorie der Atomverkettung beigetragen.

Bildungsweisen: siehe umstehende Tabelle.

1. **Aethylidenmilchsäure,** $CH_3—CH(OH)—CO_2H$. Entdeckt von *Scheele*. Als Oxypropionsäure erkannt von *Kolbe*.

Vorkommen im Opium, im Sauerkraut, im Magensaft.

Die *Darstellung* beruht auf der sogenannten Milchsäuregährung des Zuckers (Milchzucker, Rohrzucker, Traubenzucker) sowie verwandter Substanzen (Gummi und Stärke). Dieselbe findet statt bei Gegenwart von faulenden Eiweissstoffen (Käse) unter der Einwirkung von (ovalen) Mikroorganismen

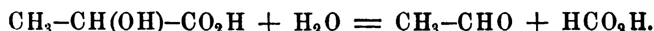
Bildungsweisen (zu S. 219):	der Gährungsmilchsäure	der Aethylenmilchsäure
1. Durch gemässigte Oxydation des	α-Propylenglycols $CH_3-CH(OH)-CH_2(OH)$	β-Propylenglycols $CH_2(OH)-CH_2-CH_2(OH)$
2. Durch Austausch von Halogen gegen Hydroxyl aus	α-Chlorpropionsäure $CH_3-CHCl-CO.OH$	β-Jodpropionsäure $CH_2J-CH_2-CO.OH$
3. Durch Verseifung (S. 213) des	Aldehydcyanhydrins $CH_3-CH(OH)-CN$	Aethylencyanhydrins $CH_2(OH)-CH_2-CN$
4. Durch Einwirkung von N_2O_3 auf	Alanin $CH_3-CH(NH_2)-CO.OH$	
5. Durch Reduction der	Brenztraubensäure $CH_3-CO-CO.OH$	
6. Durch	Milchsäuregährung des Zuckers etc.	

(Milchsäurebacterien) und unter der Bedingung annähernder Neutralität der Lösung. Letztere wird erreicht durch Zusatz von Zinkweiss oder Kreide zum zu vergährenden Gemisch. Die Gährung verläuft unter Kohlensäureentwickelung und ist bei 40 bis 45° in 8 bis 10 Tagen vollendet. Bei längerer Zeitdauer geht sie in Buttersäuregährung (S. 168) über. Die freie Säure wird aus dem milchsauren Zink durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt.

2. Auch durch Erhitzen von Traubenzucker oder Rohrzucker mit Kalilauge (B. **15**, 136) entsteht Milchsäure.

Die Beziehungen der Milchsäure zu den Zuckerarten sind scheinbar sehr einfach, indem z. B. Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$, und Milchsäure, $C_3H_6O_3$, polymer sind.

Eigenschaften. Milchsäure ist in wasserfreier Form unbekannt. Beim Eindunsten der Lösung im Exsiccator erhält man einen dicken, nicht krystallisirenden, hygroskopischen, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbaren Syrup, welcher langsam unter Wasserabgabe (festes) Milchsäureanhydrid, $C_6H_{10}O_5$ (s. u.), bildet, bevor noch alles Lösungswasser entfernt ist. Beim Erhitzen geht sie theilweise in Lactid (s. u.) über, theilweise zerfällt sie in Aldehyd, Kohlenoxyd und Wasser. Desgleichen zerfällt sie beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° in Aldehyd und Ameisensäure:



$$CH_3-CH(OH)-CO_2H + H_2O = CH_3-CHO + HCO_2H.$$

Durch concentrirte Schwefelsäure entsteht statt der letzteren Kohlenoxyd.

Oxydation giebt Essigsäure und Kohlensäure; Bromwasserstoff führt in α-Brompropionsäure, Kochen mit Jodwasserstoff in Propionsäure selbst über.

Calciumlactat, $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$, mikroskopische, zu Warzen vereinigte rhombische Nadeln. — *Zinklactat*, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, glänzende Nadeln. — *Ferrolactat*, $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$, hellgelbe Nadeln; wird wie das Zinksalz in der Medicin verwendet.

Die *Derivate* der Milchsäure sind denjenigen der Glycolsäure (s. Tab. S. 217) völlig analog. So entspricht die Aethylmilchsäure, $CH_3-CH(OC_2H_5)-CO_2H$, eine dicke, saure, fast unzersetzt siedende[1]) Flüssigkeit, der Aethylglycolsäure; der Milchsäureäthylester (gleichfalls unzersetzt destillirbar) dem Glycolsäureäthylester; das Lactamid (Milchsäureamid),

$CH_3-CH(OH)-CO.NH_2$, dem Glycolamid; das

Alanin, $CH_3-CH(NH_2)-CO.OH$, dem Glycocoll. Das Alanin entsteht nach S. 218 aus Aldehydammoniak und Cyanwasserstoff und bildet harte Nadeln von süsslichem Geschmack.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht das Lactylchlorid, $CH_3-CHCl-CO.Cl$ (S. 184), welches sich als Chlorid der α-Chlorpropionsäure mit Wasser zu letzterer und Salzsäure umsetzt. Die genannte Säure ist als Chlorwasserstoffester der Milchsäure aufzufassen.

Anhydride der Milchsäure: 1. **Lactylsäure** (Milchsäureanhydrid), $C_6H_{10}O_5$, analog Glycolsäureanhydrid, gelbe amorphe Masse; 2. **Lactid,** $C_6H_8O_4$, analog Glycolid, Tafeln, Sm.-P. 125°; 3. **Dimilchsäure,** $C_6H_{10}O_5$, alkoholisches Anhydrid, analog Diglycolsäure.

2. **Aethylenmilchsäure,** *Hydracrylsäure*,
$CH_2(OH)-CH_2-CO.OH$ (*Wislicenus*, A. **128**, 1).

Syrupförmig. Unterscheidet sich von der Milchsäure 1) durch ihr Verhalten bei der Oxydation, wobei sie Kohlensäure und Oxalsäure (nicht Essigsäure) liefert; 2) dadurch, dass sie beim Erhitzen keine Anhydride bildet, sondern in Wasser und Acrylsäure zerfällt:

$$CH_2(OH)-CH_2-CO.OH = CH_2{=}CH-COOH + H_2O,$$

daher der Name Hydracrylsäure; 3) durch Löslichkeit und Krystallwassergehalt der Salze (*Zinksalz*: $+ 4H_2O$, in Wasser sehr leicht löslich; *Calciumsalz*: $+ 2H_2O$).

---

[1]) Durch Eintritt des Aethyls ist das Hydroxyl gewissermaassen in seiner Wirkung paralysirt; daher gleicht die Aethylmilchsäure weit mehr der Propionsäure als der Milchsäure.

3. **Fleischmilchsäure**, *Paramilchsäure*, *active Aethylidenmilchsäure*, $CH_3-CH(OH)-CO_2H$ (*Liebig*). Kommt in der Fleischflüssigkeit vor und entsteht bei gewissen Gährungen statt der gewöhnlichen Milchsäure. Ihre Eigenschaften sind fast vollkommen die gleichen wie die der letzteren, z. B. ihre Fähigkeit, Lactid oder Aldehyd zu bilden, jedoch ist sie optisch activ (rechtsdrehend), und ihre Salze weichen von jenen der isomeren Säure etwas ab (*Zinksalz:* $+ 2 H_2O$, viel leichter löslich; *Calciumsalz:* $+ 4 H_2O$, schwerer löslich, als die entsprechenden gewöhnlichen Lactate).

Paramilchsäure und Gährungsmilchsäure sind *physicalisch isomer*. Sie enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; die Theorie lässt mithin eine rechts- und eine linksdrehende Modification voraussehen, deren letztere noch unbekannt ist. Die gewöhnliche Milchsäure enthält beide Modificationen in gleicher Menge und ist daher inactiv. Durch Pilzaussaat (von Penicillium glaucum) wird die Linksmodification stärker zerstört als die andere und die inactive Säure somit rechtsdrehend. Vgl. S. 39.

Oxybuttersäuren.

β-Oxybuttersäure, $CH_3-CH(OH)-CH_2-CO_2H$ (Syrup), ist verwandt mit Aldol (s. d.) und Acetessigsäure (s. d.). Eine optisch active (—) Modification ist im diabetischen Harn und im Blut enthalten.

γ-Oxybuttersäure, $CH_2(OH)-CH_2-CH_2-CO_2H$, ist nur in Salzen, nicht in freier Form existenzfähig (s. u. Butyrolacton).

α-Oxyisobuttersäure, $(CH_3)_2=C(OH)-CO_2H$ (*Würtz*), entsteht aus Acetoncyanhydrin (S. 150) und heisst daher auch „Acetonsäure".

Oxyvaleriansäuren.

Einzelne **Amidovaleriansäuren** sind synthetisch dargestellt, andere durch Spaltung von Eiweiss, von Coniin und von Piperidinderivaten erhalten, sowie im Ochsenpankreas aufgefunden worden.

Oxycapronsäuren.

Ein Derivat der α-Oxycapronsäure (Leucinsäure, *Strecker*) ist das **Leucin**, *α-Amidocapronsäure*, $CH_3-[CH_2]_3-CH(NH_2)-CO_2H$, welches zu dem Eiweiss (wie andere Amidosäuren) in näherer Beziehung steht und in altem Käse, vielfach im thierischen Organismus (Bauchspeicheldrüse), ferner in Wicken- und Kürbiskeimen etc. vorkommt. Es ist [neben Tyrosin (s. d.)] ein constantes Verdauungsproduct des Eiweisses im Dünndarm, sowie ein ständiges Fäulnissproduct der Eiweisskörper, und entsteht aus letzteren durch Kochen mit Alkalien oder Säuren. Scheint auch

synthetisch dargestellt zu sein. Es bildet fettig glänzende Blättchen. In chemischer Beziehung ist es dem Glycocoll sehr ähnlich; z. B. bildet es auch ein charakteristisches, schwer lösliches blaues Kupfersalz. Das natürliche Leucin ist rechtsdrehend. Auch eine linksdrehende Modification existirt.

Oxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_3$. Entsteht durch Einwirkung kalter concentrirter Schwefelsäure auf Oelsäure. Weisse Masse. Ihr Schwefelsäureester, $C_{18}H_{35}O_2(SO_4H)$, hat Bedeutung für die Türkischroth-Färberei.

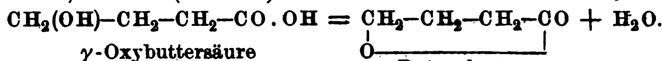
Ungesättigte zweiwerthige einbasische Säuren sind:

Ricinusölsäure, *Oxyölsäure*, $C_{18}H_{34}O_3$ (aus Ricinusöl); krystallinische Masse, Schmelzpunkt 17°, und die isomere

Rapinsäure, $C_{18}H_{34}O_3$ (aus Rüböl).

Anhang: Lactone.

Die γ-Oxysäuren sind in freier Form sehr unbeständig, so dass statt ihrer bei Zusatz einer Säure zu ihren Salzen ein inneres Anhydrid, „*Lacton*", entsteht (s. S. 215):



Butyrolacton

Diese Lactone sind als intramoleculare Anhydride und zwar als **innere Ester** zu betrachten; der saure Theil des Molecüls esterificirt gewissermaassen den Alkoholtheil desselben.

Die Lactone der γ-Oxysäuren („γ-Lactone") sind in Wasser, Alkohol und Aether meist leicht lösliche neutrale Flüssigkeiten von schwach aromatischem Geruch, die unzersetzt destilliren. In Alkalien lösen sie sich zu den Salzen der entsprechenden Oxysäuren; mit Bromwasserstoff bilden sie bromirte Fettsäuren; mit Ammoniak Amidosäuren oder Amide von γ-Oxysäuren (B. **23**, R. 234).

Auch andere Lactone: δ-, β-, selten α-Lactone (von δ-, β- resp. α-Oxysäuren), sind bekannt. Solche verschiedenen Lactone zeigen eigenthümliche Unterschiede in der Leichtigkeit ihrer Bildung und in ihrer Beständigkeit; die γ-Lactone sind die beständigsten.

Bemerkenswerth ist die Bildung von Lactonen durch Erwärmen der isomeren ungesättigten Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$, mit Bromwasserstoff oder mässig concentrirter Schwefelsäure.

Näheres: *Fittig* (und *Schüler*), Ann. **208**, 37, 111; **216**, 26; **255**, 1, 275; **256**, 50 u. s. f.

B. Drei- und höherwerthige einbasische Säuren.

So wie die Glycole durch Oxydation zunächst zweiwerthige einbasische Säuren liefern, welche den Charakter eines einwerthigen Alkohols und einer einbasischen Säure gleichzeitig

besitzen, so werden auch die höherwerthigen Alkohole durch vorsichtige Oxydation zunächst in einbasische Säuren übergeführt, welche gleichzeitig noch den Charakter eines (zwei- etc. -werthigen) Alkohols besitzen: in drei- etc. -werthige einbasische Säuren. Dieselben entsprechen in ihrem Verhalten völlig der Milchsäure, nur sind sie als Alkohole mehrwerthig.

Die Oxydation beruht offenbar auf der Umwandlung einer $-CH_2.OH$-gruppe in Carboxyl; folglich enthalten die entstehenden Säuren noch gleich viele Hydroxyle, wie die zu Grunde liegenden Alkohole; diese Zahl wird durch die Bezeichnung „drei-, vier- etc. werthige einbasische Säuren" wiedergegeben. Die Anzahl der alkoholischen Hydroxyle ist wie bei den mehrwerthigen Alkoholen an der Zahl der durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid einführbaren Acetylgruppen zu erkennen.

So wie für die mehrwerthigen Alkohole gilt auch für die Alkoholsäuren die Regel, dass ihre Hydroxyle nur zu je einem an ein Kohlenstoffatom gebunden sind. Ihre Kohlenstoffatomkette ist dieselbe, wie diejenige der Mutterverbindungen.

Die meisten hierhin gehörigen Verbindungen krystallisiren schlecht oder sind gummiartig. Verschiedene dieser Säuren entstehen auch durch vorsichtige Oxydation von Zuckerarten, oder von ungesättigten Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$ (s. S. 173).

Durch Anhydridbildung geben manche Lactone.

A. *Dreiwerthige einbasische Säuren:*

Glycerinsäure, *Dioxypropionsäure*, $C_2H_3(OH)_2(CO_2H)$. Entsteht durch vorsichtige Oxydation des Glycerins. Syrupförmig.

Ihr alkoholisches Amin ist das **Serin**, $C_2H_3(OH)(NH_2)(CO_2H)$, eine dem Glycocoll ähnliche Verbindung, welche sich beim Kochen von Seidenleim mit verdünnter Schwefelsäure bildet.

Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$, entsteht durch vorsichtige Oxydation der Oelsäure, wie Glycerin aus Allylalkohol.

B. *Vierwerthige einbasische Säuren:*

Erythritsäure, *Trioxybuttersäure*, $C_3H_4(OH)_3(CO_2H)$. Entsteht durch vorsichtige Oxydation des Erythrits und der Lävulose.

C. *Fünfwerthige einbasische Säuren:*

Saccharinsäure, *Tetraoxycapronsäure*, $C_5H_7(OH)_4(CO_2H)$. Entsteht bei der Einwirkung von Kalk auf Trauben- und Fruchtzucker.

Isomere Verbindungen: **Iso-** und **Metasaccharinsäure** entstehen analog aus Milchzucker. Diese Säuren sind nur in Salzen bekannt, und in Form ihrer Lactone, der „*Saccharine*“, $C_6H_{10}O_5$ (**Saccharin, Iso-, Meta-saccharin**), welche krystallisiren und isomer mit Stärke etc. sind. Vgl. B. **17**, 1302; **18**, 2514.

D. *Sechs- und höherwerthige einbasische Säuren.*

Die Säuren dieser Gruppe besitzen wegen ihrer engen Beziehungen zu den Zuckerarten besondere Bedeutung. So wie man die letzteren in eine d-, l- und i-Classe eintheilt, je nachdem ob sie der rechts- oder linksdrehenden oder inactiven Glucose entsprechen, so heissen auch die vorliegenden Säuren nach ihrer genetischen Beziehung zu jenen **d-, l-** und **i-**Verbindungen. Sie entstehen aus den betr. Zuckerarten durch vorsichtige Oxydation, z. B. mit Bromwasser, und werden (soweit sie Lactone bilden) durch Reduction der letzteren mit Natriumamalgam in jene Zucker übergeführt. Die drei Mannonsäuren, $C_5H_6(OH)_5(CO_2H)$, sind stereoisomer mit den drei Gluconsäuren, und eine jede dieser Säuren geht durch Erhitzen mit Chinolin und etwas Wasser zum Theil in die andere Säure der gleichen Classe über (Gleichgewichtszustand), z. B. die d-Mannonsäure in die d-Gluconsäure, die i-Gluconsäure in die i-Mannonsäure. Man hat die folgenden Beziehungen:

d-**Mannonsäure** . . .	d-Mannose . . .	d-Mannit,
l-Mannonsäure	l-Mannose. . . .	l-Mannit,
i-Mannonsäure	i-Mannose. . . .	i-Mannit,
d-**Gluconsäure**. . . .	d-Glucose	Sorbit,
l-Gluconsäure	l-Glucose,	
i-Gluconsäure	i-Glucose,	
Galactonsäure	Galactose.	

Die l-Gluconsäure und l-Mannonsäure entstehen gleichzeitig aus Arabinose, wie Milchsäure aus Aldehyd („Arabinosecarbonsäuren“). Sie sind stereoisomer in Bezug auf das die Synthese vermittelnde Kohlenstoffatom und sind als rechte und linke Form zu betrachten, die hier wie in gewissen anderen Fällen (Asparagine) sich nicht mit einander zu einer inactiven Form vereinigen (B. **23**, 2624).

Analog sind aus den Glucosen, Pentaglucosen, Heptosen etc. (s. d.) eine Reihe von Alkoholsäuren dargestellt worden, z. B.:

Glucosecarbonsäure, $C_6H_7(OH)_6(CO_2H)$, aus d-Glucose,
Rhamnohexonsäure, $C_6H_8(OH)_5(CO_2H)$, aus Rhamnose, etc.

C. Aldehydalkohole.

1. **Glycolaldehyd,** $CH_2(OH)—CHO$. Nur in Lösung bekannt.

2. **Aldol,** $CH_3—CH(OH)—CH_2—CHO$ (*Wurtz*), ist ein Condensationsproduct des Aldehyds (s. S. 142). Dickes, in Wasser leicht lösliches Oel.

3. **Glycerinaldehyd,** $CH_2(OH)—CH(OH)—CHO$, entsteht durch sehr vorsichtige Oxydation des Glycerins. Er ist nur in Lösung bekannt, reducirt stark und geht durch Condensation in Acrose (s. d.) über.

Auch die *Zuckerarten* (Glucosen, Pentosen etc.) gehören zu den Aldehydalkoholen bezw. Ketonalkoholen. Sie werden später in einem besonderen Abschnitt behandelt.

D. Ketonalkohole (Ketole).

Acetonalkohol, *Acetol*, *Acetylcarbinol*, $CH_3—CO—CH_2.OH$, ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Er entsteht aus Monobromaceton durch Silberoxyd; ferner aus Traubenzucker durch schmelzendes Kali (B. **16**, 837). Reducirt *Fehling*'sche Lösung schon in der Kälte.

Dimethylketol, $CH_3—CO—CH(OH)—CH_3$, wird durch Reduction von Diacetyl, $CH_3—CO—CO—CH_3$, dargestellt. Farblose Flüssigkeit vom S.-P. 141 bis 142°, mit Wasser mischbar, die Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur reducirt.

Homolog sind **Acetopropylalkohol,** $CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_2.OH$ (B. **22**, 1196), und **Acetobutylalkohol,** $CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2.OH$ (B. **21**, 735).

E. Zweiwerthige Aldehyde.

Glyoxal, $CHO—CHO$ (*Debus* 1856), entsteht aus Alkohol, besser Aldehyd durch gemässigte Oxydation. Weisse, zerfliessliche Masse. Besitzt alle charakteristischen Aldehydeigenschaften; da es ein zweiwerthiger Aldehyd ist, vereinigt sich ein Molecül mit zwei Molecülen Natriumbisulfit, und giebt ein Di-cyanhydrin.

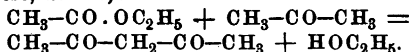
Durch concentrirtes Ammoniak entsteht **Glyoxalin** (s. d.).

F. Zweiwerthige Ketone.

Diacetyl, *α-Diketobutan*, $CH_3—CO—CO—CH_3$. Entsteht aus Isonitrosomethylaceton, $CH_3—C(NOH)—CO—CH_3$, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (unter Austausch der Oximgruppe gegen Sauerstoff). Bildet eine gelbgrüne Flüssigkeit vom Siedepunkte 87 bis 88°, deren Dämpfe die Farbe des Chlors besitzen und ähnlich wie Chinon (s. d.) riechen (*v. Pechmann*, B. **20**, 3162, 3213; **21**, 1411; *Fittig u. Schüler*, A. **249**, 182). Durch Reduction entsteht Dimethylketol, $CH_3—CH(OH)—CO—CH_3$.

Homologe sind bekannt: vgl. B. **22**, 2115.

Acetylaceton, $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Acetylchlorid, besser durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Essigäther und Aceton (siehe Acetessigestersynthese, S. 229):



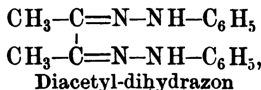
$$CH_3-CO.OC_2H_5 + CH_3-CO-CH_3 = CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3 + HOC_2H_5.$$

Es bildet eine bei 137° siedende Flüssigkeit. Vgl. B. **22**, 1009.

Acetonylaceton, *γ-Diketohexan*, $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3$, entsteht (indirect) aus Monochloraceton und Acetessigester (B. **17**, 2756); ferner aus Diacetbernsteinsäureester (B. **22**, 168; 2100). Angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 188°.

Diese drei Diketone sind die einfachsten Repräsentanten der *α*-, *β*- und *γ-Diketone*, d. h. derjenigen Diketone, deren Carbonylgruppen (CO) benachbart (*α*-Stellung) oder durch ein Kohlenstoffatom (*β*-Stellung) oder durch zwei Kohlenstoffatome (*γ*-Stellung) getrennt sind. (In entsprechender Weise können auch die Ketole als *α*-, *β*-, *γ*- etc. -Ketole classificirt werden.)

Als Diketone liefern sie z. B. Mono- und Dioxime, ferner Mono- und Dihydrazone. Derartige Dihydrazone, auch jene von Dialdehyden, z. B.:



$$\begin{array}{l} CH_3-C{=}N-NH-C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ CH_3-C{=}N-NH-C_6H_5, \end{array}$$

Diacetyl-dihydrazon

bezeichnet man als „*Osazone*“, also z. B. Diacetyldihydrazon = D i a c e t y l o s a z o n. Sie entstehen oft auch durch Einwirkung von Hydrazinen auf Ketonalkohole resp. Aldehydalkohole, unter gleichzeitiger Zufuhr eines Atoms Sauerstoff, und sind meist gelb gefärbt.

Die Diketone zeigen die mannigfachsten Condensationsverhältnisse. Die *α*-Diketone liefern durch Einwirkung von Alkali *Benzolderivate* (s. Chinon); die *β*-Diketone gehen leicht mit Hydrazinen in *Pyrazolderivate* über (s. d.) und dienen zur Synthese von *Chinolinderivaten*, während die *γ*-Diketone leicht in *Pyrrol*-, *Furan*- und *Thiophenderivate* übergehen (s. d.).

Die Constitution dieser Verbindungen ergiebt sich meist direct aus ihren Bildungsweisen.

G. Ketonaldehyde.

Acetessigaldehyd, $CH_3-CO-CH_2-CHO$, ist der Aldehyd der Acetessigsäure (s. f. S.). Er entsteht als Natriumsalz durch Einwirkung von Aceton auf Ameisensäureäthyläther bei Gegenwart von Natriumäthylat („Condensation“, analog der Bildung des Acetessigesters s. S. 229).

In freier Form ist er nur kurze Zeit existenzfähig und polymerisirt sich dann zu Triacetylbenzol (s. d.), wie Aceton zu Mesitylen. Vgl. B. **21**, 1144; **22**, 3273.

Brenztraubenaldehyd, *Methylglyoxal*, $CH_3-CO-CHO$, entsteht aus Isonitrosoaceton wie das Diacetyl (s. o.) aus Methylisonitrosoaceton.

H. Einbasische Aldehydsäuren.

Glyoxalsäure, *Glyoxylsäure*, $CHO-CO_2H$.

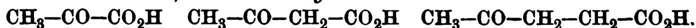
Vorkommen in ganz grünen Früchten (Weinbeeren, Stachelbeeren etc.). Darstellbar z. B. aus Dichloressigsäure, $CHCl_2-CO_2H$, durch Ueberhitzen mit Wasser. Rhombische Prismen, in Wasser leicht löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Säure wie die meisten Salze enthalten ein Molecül Wasser, was auf die Formel $CH(OH)_2-CO_2H$ hinweist (analog Chloralhydrat, von dem sie durch Austausch von drei Atomen Chlor gegen ein Atom Sauerstoff und die Hydroxylgruppe ableitbar ist).

Formylessigsäure, $CHO-CH_2-COOH$ (Halbaldehyd der Malonsäure), entsteht als Ester durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Ameisensäure- und Essigsäureester (siehe Acetessigestersynthese, S. 229). Leicht condensirbar zu Trimesinsäure.

I. Einbasische Ketonsäuren.

Ketonsäuren sind Verbindungen, welche gleichzeitig Säure- und Ketoneigenschaften besitzen, also ausser der Fähigkeit, Salze, Ester etc. zu bilden, auch noch im Stande sind, sich mit Natriumbisulfit zu vereinigen, mit Hydroxylamin Oxime zu bilden (s. S. 151), durch nascirenden Wasserstoff reducirt zu werden (zu secundären Alkoholsäuren) u. s. f. Die wichtigsten Glieder dieser Classe sind die

Brenztraubensäure, die *Acetessigsäure* und die *Lävulinsäure*:



$CH_3-CO-CO_2H$ $CH_3-CO-CH_2-CO_2H$ $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO_2H$.

Constitution und **Nomenclatur.** Die Ketonsäuren sind der Theorie nach charakterisirt durch Vorhandensein von Carboxyl und von — beiderseits an Kohlenstoff gebundenem — Carbonyl (CO). Man kann sie von den einbasischen Fettsäuren derart ableiten, dass man ein Wasserstoffatom ihres Radicals gegen ein Säureradical, R–CO (in obigen Fällen CH_3-CO, Acetyl) ersetzt, wie dies der Name Acetessigsäure zeigt. Die Lävulinsäure heisst hiernach β-Acetpropionsäure, die Brenz-

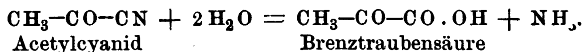
traubensäure Acetylameisensäure. Oder man leitet die Ketonsäuren von den Fettsäuren dadurch ab, dass man zwei Wasserstoffatome einer CH_2-gruppe gegen ein Sauerstoffatom ersetzt.

Man bezeichnet den Ort des Sauerstoffatoms durch die Präfixe α, β, γ etc., analog der Nomenclatur der Oxysäuren (S. 214) und der halogensubstituirten Säuren. Die Brenztraubensäure ist hiernach α-Ketopropionsäure, die Acetessigsäure β-Ketobuttersäure, die Lävulinsäure γ-Keto-N.-Valeriansäure (vergl. *Baeyer*, B. **19**, 160).

Die *Constitution* der Ketonsäuren ist in der Regel leicht zu bestimmen, entweder durch die Art ihrer Synthese (s. unten) oder durch Ueberführung in die zugehörige Alkoholsäure (Oxysäure) bekannter Constitution mittelst nascirenden Wasserstoffs (s. unten), u. s. f.

Ueber die Constitution des Acetessigesters vgl. auch S. 232; über diejenige der γ-Ketonsäuren: B. **23**, R. 396.

Bildungsweisen. 1) *α-Ketonsäuren* entstehen durch Verseifen der Cyanide der Säureradicale (*Claisen-Shadwell*) (s. S. 184):

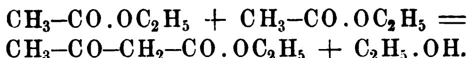


$$CH_3{-}CO{-}CN + 2\,H_2O = CH_3{-}CO{-}CO.OH + NH_3.$$

Acetylcyanid — Brenztraubensäure

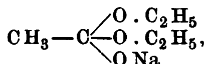
Diese Bildungsweise erschliesst die Constitution.

2) *Acetessigsäure* und andere β-Ketonsäuren entstehen in Form ihrer Ester bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Essigsäureäthylester und homologe Ester:



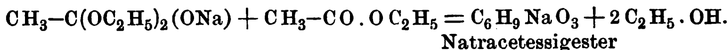
$$CH_3{-}CO.OC_2H_5 + CH_3{-}CO.OC_2H_5 =$$
$$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CO.OC_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

Nach *Claisen* und *Lowman* (B. **20**, 651) wird durch das zugesetzte (oder bei Anwendung von Natrium secundär in geringer Menge entstehende) Natriumäthylat der Essigäther zunächst in eine *additionelle* Verbindung



$$CH_3{-}C{\begin{matrix}/O.C_2H_5\\ -O.C_2H_5,\\ \backslash ONa\end{matrix}}$$

ein Derivat der Orthoessigsäure (S. 204), übergeführt, welches dann mit einem weiteren Molecül Essigäther unter Abspaltung zweier Molecüle Alkohol reagirt:



$$CH_3{-}C(OC_2H_5)_2(ONa) + CH_3{-}CO.OC_2H_5 = C_6H_9NaO_3 + 2\,C_2H_5.OH.$$

Natracetessigester

Es entsteht zunächst das Natriumsalz des Acetessigesters, aus welchem dann durch Essigsäure der Ester in Freiheit gesetzt wird.

Bei der Bildung des Acetessigesters wirkt nach Obigem ein Molecül Essigäther auf ein zweites ein. Durch Vermittelung von Natriumäthylat oder Natrium vollziehen sich nun manche Reactionen analoger

Art, bei welchen die zwei auf einander reagirenden Molecüle Säureester verschieden sind (*W. Wislicenus*, A. **246**, 306).

So treten Oxaläther und Essigäther zusammen zu Oxalessigäther, dem Ester einer zweibasischen Ketonsäure (s. d.):

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + CH_3.COOC_2H_5 = \underset{\text{Oxalessigäther}}{COOC_2H_5.CO.CH_2.CO.OC_2H_5} + C_2H_5OH.$$

Ferner wirken so Säureester leicht auf Aldehyde oder Ketone ein, unter Bildung von *Ketonaldehyden* oder *Diketonen* (*L. Claisen*):

$$\underset{\text{Ameisensäureester}}{H{-}CO.OC_2H_5} + CH_3{-}CO{-}CH_3 = \underset{\text{Acetessigaldehyd}}{CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CHO} + C_2H_5.OH;$$

$$CH_3{-}CO.OC_2H_5 + CH_3{-}CO{-}CH_3 = \underset{\text{Acetylaceton}}{CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}CH_3} + C_2H_5.OH.$$

3) Höhere Homologe des Acetessigesters (β-Ketonsäuren) sind aus diesem leicht darstellbar durch Einwirkung von Natriumäthylat und Halogenalkylen (s. S. 232).

4) Durch vorsichtige Oxydation von secundären *Alkoholsäuren* entstehen Ketonsäuren:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{CH_3{-}CH(OH){-}CO.OH} + O = \underset{\text{Brenztraubensäure}}{CH_3{-}CO{-}CO.OH} + H_2O.$$

5) Specielle Bildungsweisen s. f. S.

Verhalten (s. a. oben):

1) Während die α- und γ-Ketonsäuren beständige und zum Theil sogar destillirbare Flüssigkeiten sind, sind die β-Ketonsäuren in freier Form sehr unbeständig und zerfallen sehr leicht in Kohlensäure und das entsprechende Keton.

2) Durch Reduction gehen die Ketonsäuren in secundäre *Alkoholsäuren* über; bei Verwendung von γ-Ketonsäuren entstehen statt der Alkoholsäuren durch Wasserabspaltung die *γ-Lactone*.

3) In den Estern der β-Ketonsäuren ist ein Wasserstoffatom leicht *ersetzbar gegen Metalle*; z. B. liefert der Acetessigester, $C_4H_5O_3(C_2H_5)$, mit Natriumäthylat den *Natracetessigester*, $C_4H_4NaO_3(C_2H_5)$. Sein Verhalten gegen Halogenalkyl (siehe S. 232) zeigt, dass das ersetzte Wasserstoffatom der Methylengruppe CH_2 entstammt, entsprechend der Formel:

$$CH_3{-}CO{-}CHNa{-}CO.OC_2H_5.$$

Diese Ersetzbarkeit erklärt sich durch den acidificirenden Einfluss der zwei an das Methylen direct gebundenen Carbonylgruppen, des Carbonyls der Gruppe $CH_3{-}CO$ und des Carbonyls der Carboxylgruppe. [Man vergleiche die Beziehung des Kohlensäurehydrats $CO(OH)_2$ zu zwei Molecülen $H(OH)$.]

4) Synthese höherer β-Ketonsäuren und

5) S p a l t u n g der β-Ketonsäuren unter Bildung von Ketonen oder von Säuren: siehe Acetessigester.

6) Die Ketonsäuren zeigen die verschiedenartigsten *Condensationsreactionen*; die β-Ketonsäuren z. B. liefern mit Anilin Chinolinderivate, mit Phenylhydrazin Pyrazolderivate.

---

1. **Brenztraubensäure**, *Pyrotraubensäure*, $C_3H_4O_3$, = CH_3—CO—CO_2H, ist eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, ziemlich unzersetzt bei 165 bis 170^0 siedende Flüssigkeit von Essigsäure- und Fleischextractgeruch.

Bildung: 1. durch trockene Destillation von Weinsäure und Traubensäure (daher der Name); 2. durch Oxydation von Milchsäure mit Permanganat; 3. durch Verseifung von Acetylcyanid.

Die Brenztraubensäure ist zur Polymerisation geneigt. Ihre Salze krystallisiren nur schwierig. Nascirender Wasserstoff reducirt zu Aethylidenmilchsäure; hieraus und aus Bildungsweise 3. folgt ihre Constitution. Die den Ketonen eigene Condensirbarkeit (S. 151) ist bei ihr in ausgeprägtem Maasse vorhanden; sie geht dadurch in Benzolderivate (B. **5**, 956) oder bei Gegenwart von Ammoniak in Pyridinderivate über. Mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen condensirt sie sich durch Vermittelung von Schwefelsäure wie Ketone (B. **14**, 1595).

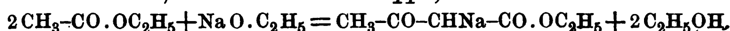
Als Brenztraubensäurederivat ist zu betrachten das **Cystin**, $C_6H_{12}N_2S_2O_4$, das Disulfid (s. Aethyldisulfid) des **Cysteïns**, *Amidothiomilchsäure*, $C_2H_3(NH_2)(SH)(CO_2H)$. Es kommt in Harnsedimenten und Harnsteinen vor (siehe B. **18**, 258).

2. α-**Ketobuttersäure**, CH_3—CH_2—CO—CO_2H. Aehnlich 1.

3. **Acetessigsäure**, *β-Ketobuttersäure*, CH_3—CO—CH_2—CO_2H. Die freie Säure bildet eine stark saure, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, welche schon beim Erwärmen in Aceton und Kohlensäure zerfällt. Sie wird aus ihrem Aethylester (s. unten) durch vorsichtige Verseifung dargestellt (B. **15**, 1326; 1871). Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt. Das Natrium- oder Calciumsalz ist zuweilen im Harn enthalten (B. **16**, 2314). — Man kann die Acetessigsäure auffassen als Acetoncarbonsäure, $C_3H_5O(CO_2H)$.

Ihr Aethylester, **Acetessigester**, CH_3—CO—CH_2—$CO_2C_2H_5$, entsteht in Form seiner Natriumverbindung durch Einwirkung

von Natrium oder Natriumäthylat auf Essigsäureäthylester (s. o.; *Geuther* 1863; *Frankland* und *Duppa*):

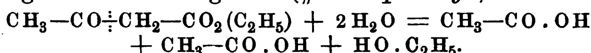


$$2\,CH_3-CO.OC_2H_5+NaO.C_2H_5=CH_3-CO-CHNa-CO.OC_2H_5+2\,C_2H_5OH.$$

Der aus der Natriumverbindung durch Säurezusatz erhaltene Ester bildet eine in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 181° und neutraler Reaction. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violettroth. — Spaltet sich beim Kochen mit Alkali, und zwar liefern verdünntes, wässeriges Alkali oder Barytwasser, auch verdünnte Schwefelsäure wesentlich Kohlensäure, Aceton und Alkohol („*Ketonspaltung*"):

$$CH_3-CO-CH_2 \div CO_2(C_2H_5)+H_2O = CH_3-CO-CH_3+CO_2+HO.C_2H_5;$$

mit sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung entstehen hingegen überwiegend 2 Mol. Essigsäure („*Säurespaltung*", *Wislicenus*):



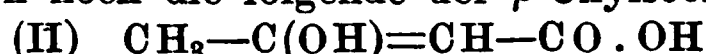
$$CH_3-CO \div CH_2-CO_2(C_2H_5) + 2\,H_2O = CH_3-CO.OH + CH_3-CO.OH + HO.C_2H_5.$$

Die *Constitution* der Acetessigsäure folgt aus ihrer Bildung und ihrem Verhalten. — Neben der Formel



$$\text{(I)}\quad CH_3-CO-CH_2-CO.OH$$

kommt jedoch auch noch die folgende der β-Oxyisocrotonsäure



$$\text{(II)}\quad CH_3-C(OH)=CH-CO.OH$$

in Betracht, welche einige Reactionen der Säure besser als (I) erklärt. Man nennt (II) die *Pseudoform* der Acetessigsäure und nimmt an, dass ein Wasserstoffatom der Methylengruppe sich in labiler Form gebunden finde, derart, dass aus (I) leicht die Gruppirung (II) entstehe und umgekehrt. Nach *Laar* hätte man für Acetessigsäure beide Formeln anzunehmen: „*Tautomerie*", s. Cyanverbindungen, Abschnitt F.

Im Acetessigester ist ein Wasserstoffatom leicht gegen Metalle ersetzbar (*Geuther*; *Conrad*, Ann. **188**, 269). Beim Eintragen von Natrium entsteht das Natriumsalz unter Wasserstoffentwickelung, desgleichen beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Esters mit einer Lösung der berechneten Menge Natriumäthylat:

$$C_4H_5O_3(C_2H_5) + C_2H_5.ONa = C_4H_4NaO_3(C_2H_5) + C_2H_5.OH;$$

dem entsprechend löst sich der Ester in verdünntem Alkali und wird aus der Lösung durch Säure wieder abgeschieden.

Der **Natracetessigester,** $CH_3-CO-CHNa-CO_2C_2H_5$, bildet lange Nadeln oder eine mattglänzende, lockere, weisse Masse. Das **Kupfersalz** krystallisirt in hellgrünen Nadeln.

Alkylirte Acetessigsäuren. Im Natracetessigester ist das Metall durch Einwirkung von Jod- oder Bromalkyl leicht gegen

Alkoholradical ersetzbar, unter gleichzeitiger Bildung von Halogennatrium. So entstehen z. B.:

Methylacetessigester, $CH_3-CO-CH(CH_3)-CO_2(C_2H_5)$; **Aethylacetessigester** u. s. f. In diesen Verbindungen lässt sich nun nochmals Wasserstoff gegen Natrium und sodann wie oben gegen Alkyl ersetzen, so dass zweifach alkylirte Acetessigester sich bilden, z. B.:

Dimethylacetessigester, $CH_3-CO-C(CH_3)_2-CO_2(C_2H_5)$; **Methyläthylacetessigester**, $CH_3-CO-C(CH_3)(C_2H_5)-CO_2(C_2H_5)$.

Diese Alkylacetessigester sind ihrer Muttersubstanz vollkommen ähnlich; auch sie können entweder „Ketonspaltung" oder „Säurespaltung" (s. o.; A. **190**, 275) erleiden. Die eingetretenen Alkyle finden sich bei ersterer Spaltung in dem Acetonreste des Moleculs, bei letzterer in einem der beiden entstehenden Säuremolecüle; d. h. man erhält entweder Alkylaceton (Homologe des Acetons) oder Alkylessigsäure (Homologe der Essigsäure). So hat man ein *ausgezeichnetes Verfahren zur Synthese von einfach oder zweifach alkylirten Ketonen oder Säuren:*

1. $CH_3-CO-CRR'\div CO_2(C_2H_5) + H_2O =$
$CH_3-CO-CHRR' + HO.C_2H_5 + CO_2$;
2. $CH_3-CO\div CRR'-CO_2(C_2H_5) + 2H_2O =$
$CH_3-CO.OH + CHRR'-CO_2H + HO.C_2H_5$.

(R, R' = Alkoholradicale. Man vergleiche *Wislicenus* und seine *Schüler*, Ann. **186**, 161 ff.)

In analoger Weise kann man statt Alkyl Säureradicale in den Acetessigester einführen, wodurch die mannigfaltigsten Verbindungen entstehen; z. B. durch Acetylchlorid: **Diacetessigester,** $(CH_3-CO)_2CH-CO_2(C_2H_5)$; durch Chlorkohlensäureester, $Cl-CO_2C_2H_5$ (s. d.): **Acetylmalonsäureester,** $(CH_3-CO)-CH(CO_2C_2H_5)_2$; durch Monochloressigester, $CH_2Cl-CO_2(C_2H_5)$: **Acetylbernsteinsäureester,** $CH_3-CO-CH(CH_2-CO_2C_2H_5)(CO_2C_2H_5)$ (siehe Malonsäure und Bernsteinsäure; Synthese zweibasischer Säuren) u. s. f. — Durch Einwirkung von Jod auf Natracetessigester tritt folgende Reaction ein:

$$\begin{matrix}CH_3-CO-CHNa-CO_2C_2H_5\\CH_3-CO-CHNa-CO_2C_2H_5\end{matrix} + J_2 = \begin{matrix}CH_3-CO-CH-CO_2C_2H_5\\CH_3-CO-\dot{C}H-CO_2C_2H_5\end{matrix} + 2NaJ,$$

und es entsteht der durch seine Umwandlungen interessante **Diacetylbernsteinsäureester.**

Durch Austausch von Wasserstoff der Methylengruppe gegen Chlor entstehen die gleichfalls sehr reactionsfähigen **Chlor-** und **Dichloracetessigester.**

Die beiden Methylenwasserstoffatome sind ferner gegen die Isonitrosogruppe (=N.OH, durch salpetrige Säure) und die Imidgruppe NH austauschbar. Vergl. Ann. **226**, 294.

4. **Lävulinsäure**, $C_5H_8O_3$, $= CH_3—CO—CH_2—CH_2—CO_2H$. Blätterige Kryställe; Schmelzpunkt 33°; Siedepunkt 239°. Entsteht aus Rohrzucker, Lävulose, Cellulose, Gummi, Stärke und anderen Kohlenhydraten durch Einwirkung von Säuren (Ann. **175**, 181; **206**, 207), und ist auch synthetisch dargestellt. Constit. vgl. A. **256**, 314. Findet beim Textildruck, zur Bereitung des Antithermins (s. d.) etc. Verwendung.

X. Zweibasische Säuren.

Zweibasische Säuren sind solche, welche mit einwerthigen Basen zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, desgleichen zwei Reihen von Estern, Chloriden, Amiden etc. zu bilden vermögen. Die zweibasischen Säuren im engeren Sinne sind theoretisch durch das Vorhandensein zweier Carboxyle im Molecül charakterisirt.

Diese Säuren können entweder *reinen Säurecharakter* besitzen oder wieder *gleichzeitig* auch die *Eigenschaften* von *Alkoholen* entwickeln, wie die Milchsäure; sie enthalten im letzteren Falle noch alkoholische Hydroxyle. Man unterscheidet daher *zweiwerthige zweibasische* und *drei-, vier-* etc. *-werthige zweibasische Säuren.* Auch können dieselben wieder sowohl gesättigte wie ungesättigte Verbindungen sein.

Endlich können zweibasische Säuren auch gleichzeitig noch Aldehyde, Ketone und dergl. sein.

Die zweibasische Kohlensäure wird später für sich betrachtet werden.

A. Gesättigte zweiw. zweibas. Säuren, $C_nH_{2n-2}O_4$.

Oxalsäure	$C_2H_2O_4$,	Adipins.	$C_6H_{10}O_4$,	Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$,
Malonsäure	$C_3H_4O_4$,	Pimelins.	$C_7H_{12}O_4$,	Brassylsäure	$C_{11}H_{20}O_4$,
Bernsteins.	$C_4H_6O_4$,	Korksäure	$C_8H_{14}O_4$,	Roccellsäure	$C_{17}H_{32}O_4$,
Brenzweins.	$C_5H_8O_4$,	Lepargyls.	$C_9H_{16}O_4$,	Dicetylmalons.	$C_{35}H_{68}O_4$.

Die Oxalsäure ist zu betrachten als die isolirte Gruppe Carboxyl, $(CO.OH)_2$. Ihre Homologen sind Dicarbonsäuren der Paraffine, also Malonsäure gleich Methandicarbonsäure, $CH_2(CO_2H)_2$ etc.

Die Säuren dieser Reihe sind feste krystallisirte Verbindungen von stark saurem Charakter, die in Wasser meist leicht

löslich sind. Beim Erhitzen für sich tritt meist Anhydridbildung oder Kohlensäureabspaltung ein (s. S. 236); hingegen sind sie im Vacuum meist unzersetzt flüchtig.

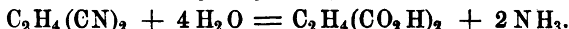
Bildung. 1. Durch Oxydation der diprimären Glycole (s. Tabelle S. 211); ferner durch Oxydation von primären Oxysäuren und überhaupt von vielen complicirteren Verbindungen, so von Fetten, Fettsäuren und Kohlenhydraten.

2. Aus den zugehörigen Nitrilen durch Verseifung. So entsteht Oxalsäure aus Cyan:



$$C_2N_2 + 4H_2O = C_2H_2O_4 + 2NH_3;$$

Bernsteinsäure aus Aethylencyanid (S. 199):



$$C_2H_4(CN)_2 + 4H_2O = C_2H_4(CO_2H)_2 + 2NH_3.$$

Da das Aethylencyanid ein Glycolabkömmling ist, so repräsentirt seine Ueberführung in Bernsteinsäure die Synthese einer um zwei Kohlenstoffatome reicheren Säure aus einem Glycol, d. i. den Austausch von zwei Hydroxylen gegen zwei Carboxyle, oder indirect die Vereinigung von Aethylen mit zwei Carboxylen.

2[a]. Durch Verseifung der Cyanfettsäuren (s. S. 178), mithin aus den halogensubstituirten Fettsäuren. So liefert die Chlor- (Cyan-) -essigsäure (s. S. 179) Malonsäure (S. 239); die β-Jod- (Cyan-) -propionsäure die gewöhnliche, die α-Jod- (Cyan-) propionsäure die Aethyliden-Bernsteinsäure (S. 241).

Es kann demnach aus jeder Oxysäure durch Austausch von Hydroxyl gegen Carboxyl, also indirect aus einer Fettsäure durch Eintritt von Carboxyl an die Stelle von Wasserstoff eine zweibasische Säure resultiren.

3. Homologe der Malonsäure können durch eine Folge von Reactionen, welche völlig den Acetessigestersynthesen entsprechen, aus der Malonsäure dargestellt werden (S. 240).

3[a]. Auch durch Acetessigestersynthesen gelangt man zu zweibasischen Säuren; die S. 233 erwähnte „Acetylmalonsäure" und „Acetylbernsteinsäure" liefern durch Abspaltung des Acetyls („Säurespaltung") Malonsäure resp. Bernsteinsäure.

4. Weitere Bildungsweisen siehe bei Bernsteinsäuren.

Die **Constitution** der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ ist durch die mitgetheilten Bildungsweisen, zumal durch 2. und 3., in der Regel sehr leicht zu erschliessen. Hiernach hat man zu unterscheiden die „eigentlichen Malonsäuren": Malonsäure und ihre

alkylirten Abkömmlinge (S. 239), deren zwei Carboxylgruppen mit **einem** Kohlenstoffatom verbunden sind:



$$CH_2(CO_2H)_2, \qquad R{-}CH(CO_2H)_2, \qquad RR'C(CO_2H)_2,$$

von der gewöhnlichen Bernsteinsäure und ihren Homologen, welche die Carboxyle an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden enthalten.

Die mit den beiden Hydroxylen verbundenen zweiwerthigen Säurereste, C_2O_2 = „Oxalyl", $C_3H_2O_2$ = „Malonyl", $C_4H_4O_2$ = „Succinyl", nennt man die *Radicale* der zweibasischen Säuren.

Isomerien. Von Oxalsäure und Malonsäure sind Isomere weder theoretisch möglich, noch bekannt. Hingegen giebt es **zwei** Bernsteinsäuren, $\begin{matrix} CH_2{-}CO.OH \\ \vert \\ CH_2{-}CO.OH \end{matrix}$ und $CH_3{-}CH(CO_2H)_2$. Erstere entspricht dem Aethylenchlorid, letztere dem Aethidenchlorid, aus denen man sie durch Austausch der zwei Chloratome gegen zwei Carboxyle ableiten kann; man nennt sie daher „Aethylen- und Aeth(yl)idenbernsteinsäure".

Da Aethylencyanid aus Aethylenchlorid darstellbar ist, so ist diese Ableitung der Aethylenbernsteinsäure gleichzeitig eine experimentelle; nicht aber jene der isomeren Säure, da überhaupt mehrere an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Chloratome (wie im Aethidenchlorid) nicht gegen Cyan austauschbar sind.

Verhalten. Die zweibasischen Säuren, und zwar diejenigen, deren Carboxyle sich an verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden, liefern zum Theil durch Austritt eines Molecüls Wasser intramoleculare **Anhydride**.

Solche Anhydride entstehen theils direct beim Erhitzen, theils durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Acetylchlorid oder Kohlenstoffoxychlorid auf die Säuren (B. **10**, 1881; **17**, 1285). Mit Wasser treten sie langsam wieder zu den Hydraten zusammen.

Die Anhydridbildung wird durch das Vorhandensein von Methylgruppen im Molecül begünstigt (B. **23**, 101, 620).

Die „Malonsäuren" (s. o.) hingegen verlieren beim Erhitzen Kohlensäure und geben einbasische Fettsäuren; so die Malonsäure Essigsäure. Die Oxalsäure zerfällt analog in Kohlensäure und Ameisensäure.

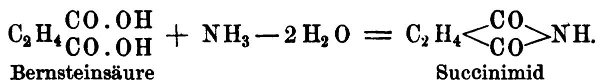
Man vergleiche die analoge Bildung von Methan aus Essigsäure.

Die Derivate der zweibasischen Säuren (Ester, Amide etc.) zeigen ganz den Charakter der analogen Derivate der einbasischen Fettsäuren, zumal deren leichte Verseifbarkeit. Uebersicht:

Derivate:	Salze	Ester	Chloride	Amide
Saure	$C_2O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{ONa}{OH}$ saures oxal-saures Natron	$C_2O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OH}$ Aethyloxal-säure	$C_2O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{O(H)}$ (nur in Derivaten bekannt)	$C_2O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{OH}$ Oxaminsäure
Neutrale	$C_2O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{ONa}{ONa}$ neutrales oxal-saures Natron	$C_2O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OC_2H_5}$ Oxaläther	$(C_4H_4O_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{Cl}$ Succinyl-chlorid	$C_2O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}$ Oxamid

Wie bei den Glycolen tritt eine Complication nur insofern ein, als auch gemischte Derivate existiren, welche z. B. zum Theil Ester, zum Theil Amid sind (s. Oxamäthan, S. 239), und weiter insofern, als manche Säuren Imide zu bilden vermögen.

Solche Imide leiten sich von den sauren Ammoniaksalzen der Säuren durch Austritt von zwei Molecülen Wasser ab:



$$C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.OH}{CO.OH} + NH_3 - 2\,H_2O = C_2H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}NH.$$

Bernsteinsäure — Succinimid

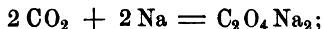
Sie sind gleich wie die Amide leicht verseifbar.

Oxalsäure, *Kleesäure*, *acidum oxalicum*, $C_2H_2O_4 + H_2O$.

Schon sehr lange bekannt; von *Scheele* genauer untersucht.

Vorkommen: in vielen Pflanzen, zumal Oxalis acetosella, Sauerklee (daher der Name), und Rumexarten (als KHC_2O_4); in Boletusarten (frei), in Salicorniaarten (als $C_2O_4Na_2$); als Kalksalz in der Rhabarberwurzel etc.

Bildung (s. a. S. 235): 1) durch directe Vereinigung von Kohlensäure und Natrium bei 360°:



$$2\,CO_2 + 2\,Na = C_2O_4Na_2;$$

2) bei raschem Erhitzen von ameisensaurem Natron auf höhere Temperatur:



$$2\,HCO_2Na = H_2 + C_2O_4Na_2;$$

3) durch Oxydation von Zucker, Stärke etc. mit Salpetersäure, oder von Cellulose durch Schmelzen mit Kali- und Natronhydrat (so *dargestellt*).

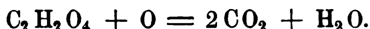
Ihre häufige Bildung bei oxydativen Processen erklärt sich durch ihre nahen Beziehungen zur Kohlensäure, dem Endproduct aller Oxydation.

Die Oxalsäure bildet feine, durchsichtige, monokline Prismen, die an der Luft verwittern, und in Wasser leicht, auch in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Bei 100° verlieren sie das Krystallwasser, und es hinterbleibt die wasserfreie Säure, $C_2O_4H_2$; dieselbe ist sublimirbar, zerfällt jedoch bei raschem Erhitzen in Kohlensäure und Ameisensäure (S. 163), resp. in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Die letzteren Producte entstehen auch beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure:



$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O.$$

Gegen Salpetersäure und Chlor ist die Oxalsäure beständig; durch Kaliumpermanganat oder Braunstein in saurer Lösung wird sie zu Kohlensäure oxydirt:



$$C_2H_2O_4 + O = 2CO_2 + H_2O.$$

Salze und Derivate. Die **Alkalisalze** (saure und neutrale) sind in Wasser leicht löslich. Das „*Kleesalz*“ des Handels ist ein Gemisch des sauren und eines übersauren Kalisalzes, $C_2O_4HK + C_2O_4H_2 + 2H_2O$ (s. S. 159).

Das **Calciumsalz**, $C_2O_4Ca + H_2O$ (oder $3H_2O$), ist in Wasser und Essigsäure unlöslich und zum Nachweis des Kalks wie der Oxalsäure geeignet.

Das **oxalsaure Antimonoxyd** wird wie Brechweinstein in der Färberei als Beize benutzt.

Das **Ferrokaliumoxalat,** $(C_2O_4)_2FeK_2 + H_2O$, dient in der Photographie als kräftiges Reductionsmittel („Oxalat-Entwickler“).

Oxalsäureäthylester, *Oxaläther*, $C_2O_4(C_2H_5)_2$, direct aus den Componenten darstellbar, ist flüssig, **Oxalsäuremethylester,** $C_2O_4(CH_3)_2$, fest (Tafeln, Schmelzpunkt 51°); beide destilliren unzersetzt, besitzen aromatischen Geruch und sind leicht verseifbar. Durch partielle Verseifung entsteht z. B. **äthyloxalsaures Kali,** $C_2O_4(C_2H_5)K$, aus welchem sowohl die freie, leicht verseifbare **Aethyloxalsäure,** $C_2O_4(C_2H_5)H$, als auch deren Chlorid, **Aethyloxalylchlorid,** $CO_2(C_2H_5)$—$COCl$, leicht darstellbar sind. Ein normales **Chlorid der Oxalsäure,** $C_2O_2Cl_2$, existirt nicht. Durch Einwirkung von 2 Mol. Ammoniak liefert der Oxaläther Oxamid, von 1 Mol. Ammoniak das gemischte Derivat Oxamäthan (s. f. S.), analog der Bildungsweise 4. der Amide (S. 187).

Oxamid, $C_2O_2(NH_2)_2$, das normale Amid der Oxalsäure, entsteht z. B. durch Destillation von Ammoniumoxalat (vergl. S. 187); ferner aus Cyan durch partielle Verseifung. Weisses, krystallinisches Pulver. Als Amid ist es leicht verseifbar, und durch Entziehung von Wasser in Cyan überführbar, u. s. f.

Oxaminsäure, $C_2O_2(NH_2)(OH)$, das saure Amid (Aminsäure) der Oxalsäure, entsteht durch Erhitzen von Monoammoniumoxalat. Es bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches, krystallinisches Pulver.

Oxamäthan, *Oxaminsäure-Aethylester*, $CO(NH_2)—CO.OC_2H_5$ (s. o.), weisse Prismen. — Dem Oxamid entspricht das S. 122 erwähnte **Dimethyloxamid,** $CO(NHCH_3)—CO(NHCH_3)$, dem Oxamäthan der daselbst erwähnte **Dimethyloxaminsäureäthylester,** $CO(N[CH_3]_2)—CO.OC_2H_5$. Durch Phosphorpentachlorid geht das Oxamäthan über in den **Cyankohlensäureäther,** $CN—CO.OC_2H_5$, eine scharf riechende Flüssigkeit, welche als halbseitiges Nitril der Oxalsäure zu betrachten ist.

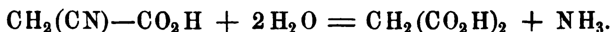
Oximid, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\!>\!NH$, entsteht aus Oxaminsäure durch Phosphorpentachlorid. Farblose, in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Prismen von neutraler Reaction. Wird durch heisses Wasser schnell verseift, durch Ammoniak in Oxamid übergeführt (B. **19**, 3228).

Auch **Amid-, Imidchloride** etc. der Oxalsäure sind bekannt.

Malonsäure, $C_3H_4O_4$, $= CH_2(CO_2H)_2$. *Vorkommen*: in der Runkelrübe.

Bildung. 1) Bei der Oxydation von Aepfelsäure durch Chromsäure (daher der Name); 2) durch Verseifung des Malonylharnstoffs (s. d.) (*Baeyer*);

3) durch Verseifung der Cyanessigsäure (*Kolbe, Müller*; s. Ann. **131**, 348; **204**, 121):



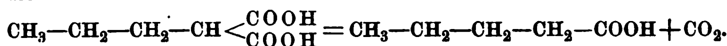
$$CH_2(CN)—CO_2H + 2H_2O = CH_2(CO_2H)_2 + NH_3.$$

Malonsäure bildet grosse Blätter oder Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmelzpunkt 132°. Spaltung beim Erhitzen: s. S. 236.

Malonsäureäthylester, *Malonester*, $CH_2(CO.OC_2H_5)_2$. Dieser, direct durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Cyanessigsäure in absolutem Alkohol darstellbare Ester, eine schwach aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 198°, hat bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit dem Acetessigester. In ihm ist nämlich, ganz wie beim Acetessigester, der Wasserstoff der Methylengruppe durch den Einfluss der an dieselbe gebundenen Carbonyle CO ersetzbar gegen Natrium, und der entstehende Natriummalonsäureester tauscht beim Behandeln mit Jodalkyl das Metall mit Leichtigkeit gegen Alkyl aus. Dadurch entstehen Methyl-, Aethyl-, Propyl- etc. -malonsäureester (d. i. höhere Homologe des Malonsäureäthylesters). In diesen kann in genau analoger Weise auch das zweite Wasser-

stoffatom gegen Natrium und somit gegen Alkyl ausgetauscht werden, wodurch Dialkylmalonsäuren sich bilden. Es ist dies eine *wichtige Darstellungsmethode der höheren zweibasischen Säuren*, welche auch in complicirteren Fällen noch anwendbar ist: „*Malonester-Synthese*". Vgl. *Conrad* und *Bischoff*, Ann. **204**, 121.

Durch Abspaltung von Kohlensäure erhält man aus den alkylirten Malonsäuren höhere einbasische Säuren, z. B. aus N.-Propylmalonsäure die normale Valeriansäure:



$$CH_3-CH_2-CH_2-CH<{COOH \atop COOH} = CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH + CO_2.$$

Auf diese Weise sind die höheren einbasischen Säuren indirect synthetisch darstellbar; s. S. 159, 10a.

Beim Erhitzen von Malonester mit seiner Natriumverbindung entsteht ein Derivat des Phloroglucins (s. d. und B. **18**, 3454).

Der **Chlormalonsäureester**, $CHCl(CO_2C_2H_5)_2$, flüssig, Siedepunkt 222°, findet zu analogen Synthesen Verwendung und reagirt im Uebrigen ähnlich wie Chloressigsäureester.

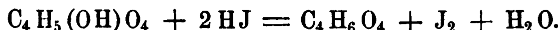
Bernsteinsäuren. 1) **Gewöhnliche Bernsteinsäure,** *Aethylenbernsteinsäure*, *symmetr. Aethandicarbonsäure*, *acidum succinicum* (von *succinum* = Bernstein), $CO_2H-CH_2-CH_2-CO_2H$. Schon lange bekannt. Zusammensetzung von *Berzelius* ermittelt. *Vorkommen*: im Bernstein, einigen Harzen und Braunkohlen, in vielen Compositen, in Papaverarten, in unreifen Weintrauben, im Urin, im Blut etc.

Bildung. a) Aus Aethylencyanid nach 2., S. 235.

b) Aus β-Jod-(Cyan-)-propionsäure nach 2a., S. 235.

c) Durch Reduction von Fumar- und Maleïnsäure, $C_4H_4O_4$.

d) Durch Erhitzen ihrer Oxysäuren, Aepfelsäure oder Weinsäure (s. d.), mit Jodwasserstoff, auch durch gewisse Gährungen derselben, z. B. aus ersterer nach der Gleichung:



$$C_4H_5(OH)O_4 + 2HJ = C_4H_6O_4 + J_2 + H_2O.$$

e) Als Nebenproduct bei der geistigen Gährung des Zuckers (S. 89).

f) Durch Oxydation von Fetten, Fettsäuren, Paraffinen mit Salpetersäure.

Darstellung. Aus äpfelsaurem Kalk nach d) durch Gährung, oder durch Destillation von Bernstein.

Die Bernsteinsäure bildet monokline Säulen oder Tafeln von schwach saurem, unangenehmem Geschmack; sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Schmelzpunkt 182°; Siedepunkt 235°; bildet beim Destilliren Bernsteinsäureanhydrid (lange Nadeln). Electrolyse s. S. 58. Gegen Oxydationsmittel sehr beständig.

Von bernsteinsauren *Salzen* wird das beim Versetzen von Eisenoxydsalzen mit bernsteinsaurem Ammoniak entstehende basische Ferrisalz zur Trennung des Eisens von Aluminium in der Analyse benutzt. Das Kalksalz ist in Wasser löslich.

Die *Derivate* der Bernsteinsäure entsprechen völlig jenen der Oxalsäure, z. B. **Succinaminsäure,** $C_2H_4(CO_2H)(CO.NH_2)$, analog Oxaminsäure; nur kennt man auch das normale Chlorid, **Succinylchlorid,** $C_2H_4(COCl)_2$, das Analogon des Acetylchlorids in allen wesentlichen Eigenschaften (vgl. übrigens B. 21, R. 610).

Succinimid, $C_2H_4<^{CO}_{CO}>NH$ (rhomb. Tafeln), entsteht durch Erhitzen von (saurem) bernsteinsaurem Ammoniak. Die basischen Eigenschaften des Ammoniaks sind in ihm durch den Einfluss der zwei Carbonylgruppen des Säureradicals derart modificirt, dass der Imidwasserstoff gegen Metalle ersetzbar ist.

Mono- und **Dibrombernsteinsäure,** $C_2H_3Br(CO_2H)_2$ und $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, sind leicht direct darstellbar und zur Synthese der Oxybernsteinsäuren von Wichtigkeit.

Durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureäthylester entsteht der mit den Benzolderivaten (s. d.) nahe verwandte **Succinylbernsteinsäureester,** $C_6H_6O_2(CO_2C_2H_5)_2$.

Acetyl- und **Diacetylbernsteinsäureester**: s. S. 233.

2) **Isobernsteinsäure,** *Aethylidenbernsteinsäure,* $CH_3{-}CH(CO_2H)_2$. Bildung z. B. durch Malonestersynthese oder aus α-Chlor- (Jod-) -propionsäure (S. 240 und 235). Nadeln oder Prismen; zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Propionsäure (bildet kein Anhydrid, s. S. 236).

Brenzweinsäuren, $C_3H_6(CO_2H)_2$. Die vier der Theorie entsprechenden Säuren sind bekannt, z. B.:

1) **Glutarsäure,** $CO_2H{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2H$, *normale Brenzweinsäure,* ist u. A. indirect aus der Glutaminsäure (S. 246) dargestellt worden. Sie ist interessant wegen ihrer Beziehung zum Piperidin (s. d.).

2) **Brenzweinsäure,** $CO_2H{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CO_2H$, *Methylbernsteinsäure,* entsteht u. A. bei der trockenen Destillation von Weinsäure (neben Brenztraubensäure), ferner durch Acetessigestersynthese u. s. f. Kleine trikline Prismen vom Schmelzpunkt 112°. Bildet ein Anhydrid.

Die **höheren Homologen** (s. Uebersicht S. 234) entstehen besonders durch Oxydation von Fetten, Oelen, Kork (Korksäure) etc. mit Salpetersäure neben Bernstein- und Oxalsäure; die *Adipinsäure* ferner durch Oxydation von Tetrahydro-α-naphtylamin (s. d.).

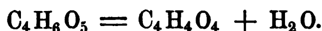
Die symmetrischen *Dialkylbernsteinsäuren* weisen interessante Fälle von Stereoisomerie auf.

B. Ungesättigte zweibasische Säuren, $C_nH_{2n-4}O_4$.

Fumarsäure, Maleïnsäure	$C_2H_2(CO_2H)_2$	Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure	$C_3H_4(CO_2H)_2$
Hydromuconsäure, Pyrocinchonsäure	$C_6H_8O_4$	Teraconsäure	$C_7H_{10}O_4$
		etc.	

Die ungesättigten stehen zu den gesättigten zweibasischen Säuren in der gleichen Beziehung wie die Acrylsäure zur Propionsäure. Als Säuren bilden sie analoge Abkömmlinge wie die Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$; als ungesättigte Verbindungen haben sie ausserdem die Fähigkeit, sich mit zwei Atomen Wasserstoff oder Halogen, oder einem Molecül Halogenwasserstoff zu verbinden.

Bildung. 1) Aus den zweibasischen Oxysäuren (s. Aepfelsäure) durch Wasserabspaltung. Die Aepfelsäure liefert bei der Destillation Wasser, Fumarsäure und Maleïnsäureanhydrid; letzteres geht über, erstere bleibt im Rückstande:



$$C_4H_6O_5 = C_4H_4O_4 + H_2O.$$

Die Citronensäure bildet in ähnlicher Weise Kohlensäure, Wasser, Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid.

2) Aus den Monohalogensubstitutionsproducten der Bernsteinsäure und ihrer Homologen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff; so giebt Monobrombernsteinsäure Fumarsäure ($C_4H_5BrO_4 - HBr = C_4H_4O_4$).

2a) Aus den analogen Disubstitutionsproducten durch Abspaltung des Halogens.

3) Synthetisch ist Fumarsäure aus Acetylendijodid, $C_2H_2J_2$, dargestellt worden, wie Bernsteinsäure aus Aethylenbromid.

Die **Isomerien** der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ sind von hohem Interesse (s. f. S.).

Constitution. Die Säuren dieser Reihe können als Dicarbonsäuren der Olefine betrachtet werden, so die Fumar- und Maleïnsäure, $C_2H_2(CO_2H)_2$, als solche des Aethylens u. s. f. Ihre erste Bildungsweise (s. o.) entspricht ganz der Bildung des Aethylens aus Alkohol oder derjenigen der Acrylsäure aus Aethylenmilchsäure, die zweite der Bildung von Aethylen aus Aethyljodid.

Maleïnsäure, $C_4H_4O_4$, bildet grosse Prismen von kratzend saurem, ekelerregendem Geschmack, die in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind. Sie destillirt unzersetzt unter theilweisem Uebergang in Maleïn-

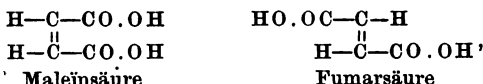
säureanhydrid, $C_2H_2(CO)_2O$. Sie ist bequem darstellbar durch Erhitzen des Acetylderivats der Aepfelsäure (s. S. 245, u. B. **14**, 2791).

Die isomere **Fumarsäure** findet sich in Fumaria officinalis, verschiedenen Pilzen, in den Trüffeln, im isländischen Moos etc. Sie entsteht aus Maleïnsäure durch längeres Erhitzen auf 130⁰, sowie unter dem Einfluss von Bromwasserstoff und anderen Säuren. Sie bildet kleine, stark und rein sauer schmeckende Prismen, und ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Sie sublimirt gegen 200⁰ unter Bildung von Maleïnsäureanhydrid.

Beide Säuren sind durch Behandeln ihrer Silbersalze mit Alkyljodid in ihre Ester überführbar. Letztere stehen in analoger naher Beziehung zu einander; **Maleïnsäureäthylester** wird z. B. durch Erwärmen mit Jod in **Fumarsäureester** verwandelt, und letzterer entsteht direct bei der Esterification der Maleïnsäure durch Chlorwasserstoff in Alkohol.

Mit nascirendem Wasserstoff geben beide Säuren dieselbe (die gewöhnliche) Bernsteinsäure, und enthalten mithin dieselbe Kohlenstoffkette, woraus sich für beide dieselbe Constitutionsformel, $CO_2H—CH=CH—CO_2H$, ergiebt.

Die beiden Säuren sind daher stereoisomer. Man giebt ihnen nach *van't Hoff* unter Anwendung der S. 24 besprochenen abgekürzten Bezeichnung die folgenden Formeln:



Maleïnsäure Fumarsäure

welche die Neigung der Maleïnsäure zur Anhydridbildung durch die „correspondirende“ Stellung der Carboxylgruppen zu erklären gestatten.

An der Hand dieser Anschauung finden die Uebergänge von der Maleïnsäure zur Fumarsäure und umgekehrt eine lichtvolle Erklärung (*Wislicenus*, in seiner S. 22 citirten Broschüre). Vergleiche auch *Kekulé*, A. Suppl. I, 129; II, 111; *Fittig*, Ann. **188**, 95; **195**, 56; **216**, 77; *Anschütz*, Ann. **239**, 161; **254**, 168; *Liebermann*, B. **23**, 2510 u. s. f.

Anhang. **Acetylendicarbonsäure,** $CO_2H—C\equiv C—CO_2H$, entsteht aus Dibrombernsteinsäure durch Abspaltung von Bromwasserstoff. Tafeln, Schmelzpunkt 175⁰. Geht leicht in Propargylsäure über unter Abspaltung von Kohlensäure.

Diacetylendicarbonsäure, $CO_2H—C\equiv C—C\equiv C—CO_2H$, und

Tetracetylendicarbonsäure,

$CO_2H—C\equiv C—C\equiv C—C\equiv C—C\equiv C—CO_2H$ (*Baeyer*, B. **15**, 2695; **18**, 678, 2269), zeigen mit wachsender Kettenlänge zunehmende Tendenz zu explodiren (vergl. Acetylenkupfer). Theorie der Explosion: *Baeyer*, B. **18**, 2277.

C. Dreiwerthige zweibasische Säuren, $C_nH_{2n-2}O_5$.

1. **Tartronsäure**, *Oxymalonsäure*, $CH(OH)(CO_2H)_2 = C_3H_4O_5$. In Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, grosse Prismen ($+ \frac{1}{2} H_2O$), die nicht unzersetzt destilliren, sondern beim Erhitzen in Kohlensäure und Glycolid zerfallen.

Bildung. 1. Als Oxymalonsäure aus Monochlormalonsäure durch Austausch von Chlor gegen Hydroxyl.

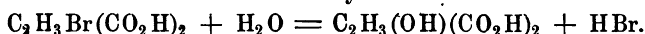
2. Als Derivat des dreiwerthigen Glycerins aus diesem durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.

3. Aus der zugehörigen Ketonsäure, der Mesoxalsäure, $CO(CO_2H)_2$ (S. 250), durch Reduction, wie Milchsäure aus Brenztraubensäure.

Darstellung. Durch (freiwillige) Zersetzung der sogenannten Nitroweinsäure (S. 249, *Dessaignes*; Zwischenproduct ist Dioxyweinsäure, *Kekulé*); oder aus Chloralcyanhydrat (B. **18**, 2852).

2. **Aepfelsäure**, *Oxybernsteinsäure*, *Acidum malicum* (*Scheele* 1785), $C_4H_6O_5$, $= C_2H_3(OH)(CO_2H)_2$, $=$ $CO_2H—CH_2—CH(OH)—CO_2H$. *Vorkommen.* Im Pflanzenreiche weit verbreitet, so in unreifen Aepfeln, Weintrauben, Vogelbeeren, in der Berberitze, den Quitten, den Crassulaceen etc.

Bildung. 1. Als Oxybernsteinsäure aus Monobrombernsteinsäure durch feuchtes Silberoxyd:



$$C_2H_3Br(CO_2H)_2 + H_2O = C_2H_3(OH)(CO_2H)_2 + HBr.$$

2. Durch Reduction von Weinsäure oder Traubensäure mit Jodwasserstoff.

3. Aus Asparaginsäure oder Asparagin durch salpetrige Säure.

4. Aus Fumar- oder Maleïnsäure durch Erhitzen mit Wasser (Ann. **192**, 80).

Die Aepfelsäure bildet glänzende, gewöhnlich zu kugeligen Massen vereinigte, zerfliessliche Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich sind. Sie schmilzt bei 100^0 und liefert bei der Destillation Fumarsäure und Maleïnsäureanhydrid (S. 242).

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entsteht die „Cumalinsäure“, $C_5H_3O_2(CO_2H)$ (B. **17**, 936).

Die Aepfelsäure existirt in mehreren *optisch verschiedenen Modificationen*, welche denen der Weinsäure (s. diese) durchaus entsprechen. Die natürliche Säure ist in verdünnter Lösung linksdrehend, die aus Rechtsweinsäure gewonnene rechtsdrehend, die aus Traubensäure, Bernsteinsäure oder Fumarsäure dargestellte inactiv und in Rechts- und Linksäpfelsäure spaltbar.

Die Alkalisalze der Aepfelsäure sind in Wasser leicht löslich; das neutrale Kalksalz ist schwer, das saure leicht löslich. — Als Alkohol bildet sie z. B. eine **Acetyläpfelsäure,** $C_2H_3(O.C_2H_3O)(CO_2H)_2$.

Amide und Amin der Aepfelsäure. Wie die Glycolsäure bildet die Aepfelsäure sowohl als Säure Amide (verseifbar), als auch als Alkohol ein (nicht verseifbares) Amin.

Die Amide sind: **Malamid,** $C_2H_3(OH)(CO.NH_2)_2$ (Prismen), und **Malaminsäure,** $C_2H_3(OH)(CO.NH_2)(CO_2H)$ (als Aethylester bekannt). Das alkoholische Amin, die Asparaginsäure, $C_2H_3(NH_2)(CO_2H)_2$, vereinigt in sich die Eigenschaften einer Base und einer Säure, wie das Glycocoll, hat aber überwiegend Säurecharakter. Ihr saures Amid ist das Asparagin, $C_2H_3(NH_2)(CO.NH_2)(CO_2H)$; ihr neutrales Amid das Asparaginamid, $C_2H_3(NH_2)(CO.NH_2)_2$.

Das **Asparagin** findet sich im Pflanzenreiche weit verbreitet, so in jungen Baumblättern, in den Runkelrüben, den Kartoffeln; in den Schösslingen der Erbsen, Bohnen, Wicken; in den Spargeln (darin zuerst [1805] aufgefunden). Glänzende, rhombische, linkshemiëdrische Prismen ($+ H_2O$), in heissem Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich. Geht durch Verseifung in Asparaginsäure über. Isomer Malamid. Optisch linksdrehend.

Ein *rechtsdrehendes* Asparagin ist gleichfalls aus Wickenkeimlingen erhalten worden (B. 20, Ref. 510); es besitzt süssen Geschmack, und vereinigt sich mit dem linksdrehenden nicht zu einer inactiven Modification.

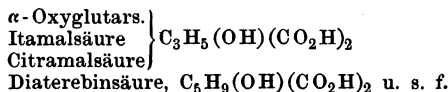
Synthetische Darstellung und Constitution: B. 22, R. 241 und 243.

Die **Asparaginsäure** kommt in der Rübenmelasse vor und entsteht aus den Eiweisskörpern durch Zersetzung mit Säuren oder Alkalien als wichtiges Spaltungsproduct. Sie bildet kleine, rhombische, in heissem Wasser ziemlich lösliche Tafeln. Salpetrige Säure verwandelt sie wie das Asparagin in Aepfelsäure (normale Amin- und Amidreaction). Sie existirt in mehreren optisch verschiedenen Modificationen, und ist synthetisch z. B. aus Brombernsteinsäure und Ammoniak dargestellt worden.

So wie das Glycocoll als Amidoessigsäure, so ist die Asparaginsäure als Amidobernsteinsäure zu betrachten.

Isomere der Aepfelsäure sind möglich und bekannt.

Höhere Homologe.



α-Oxyglutars., Itamalsäure, Citramalsäure: $C_3H_5(OH)(CO_2H)_2$

Diaterebinsäure, $C_5H_9(OH)(CO_2H)_2$ u. s. f.

Ammoniakderivate der α-Oxyglutarsäure sind die dem Asparagin und der Asparaginsäure homologen Verbindungen **Glutamin**, $C_3H_5(NH_2)(CO.NH_2)(CO_2H)$, und **Glutaminsäure**, $C_3H_5(NH_2)(CO_2H)_2$, von denen ersteres gleichfalls in den Runkelrüben, Wicken- und Kürbiskeimen enthalten ist, letzteres neben Asparaginsäure und Leucin durch Kochen der Eiweisskörper mit verdünnter Schwefelsäure entsteht.

Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, ein Lacton der Diaterebinsäure, entsteht bei der Oxydation von Terpenen.

D. Vierwerthige zweibasische Säuren.

Vierwerthig zweibasisch sind Säuren, welche die Eigenschaften eines zweiwerthigen Alkohols und einer zweibasischen Säure in sich vereinigen. Sie sind der Theorie nach durch die Anwesenheit von zwei alkoholischen Hydroxylen und zwei Carboxylen charakterisirt.

Das einfachst-mögliche Glied der Reihe, die Verbindung $C(OH)_2(CO_2H)_2$, ist, da es zwei Hydroxyle an einem Kohlenstoffatom enthält, unbeständig und hat nicht den Charakter einer Alkoholsäure, sondern den des Hydrates einer Ketonsäure (s. Mesoxalsäure, S. 250).

Weinsäure, *Dioxybernsteinsäure*, *Oxyäpfelsäure*, $C_4H_6O_6$, $=$ $C_2H_2(OH)_2(CO_2H)_2$, $=$ $CO_2H{-}CH(OH){-}CH(OH){-}CO_2H$. Existirt in vier physicalisch isomeren Modificationen (S. 38):

1) *Rechtsweinsäure*, Schmelzpunkt 170°;
2) *Linksweinsäure*, Antiweinsäure, Schmelzpunkt 170°;
3) *Traubensäure*, Paraweinsäure, Schmelzpunkt 206°;
4) *Inactive Weinsäure*, Mesoweinsäure, Schmelzpunkt 143°.

Die beiden ersten Säuren drehen die Polarisationsebene des Lichtes gleich stark, aber in entgegengesetzter Richtung. Durch ihre Vereinigung entsteht die inactive Traubensäure, welche wieder in die Componenten gespalten werden kann (s. u.). Die vierte, gleichfalls inactive Weinsäure zeigt eine derartige Spaltbarkeit nicht, ist aber in die anderen Modificationen überführbar.

Bildung. 1. Oxydation von Mannit mittelst Salpetersäure liefert Traubensäure, die von Sorbin Mesoweinsäure.

2. Behandlung der Dibrombernsteinsäure (S. 241), $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, mit feuchtem Silberoxyd giebt Traubensäure und Mesoweinsäure (*Kekulé*).

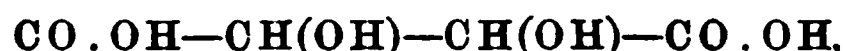
3. Aus dem Cyanhydrin (S. 226) des Glyoxals entsteht durch Verseifung Traubensäure.

4. Oxydation der Fumarsäure mittelst Kaliumpermanganat liefert Traubensäure; die der Maleïnsäure Mesoweinsäure (*Kekulé*).

5. Rechts- oder Linksweinsäure, mit etwas Wasser auf 170° erhitzt, bilden Traubensäure und Mesoweinsäure; Mesoweinsäure geht unter analogen Bedingungen partiell in Traubensäure über (Gleichgewichtszustand). — Spaltung der Traubensäure s. u.

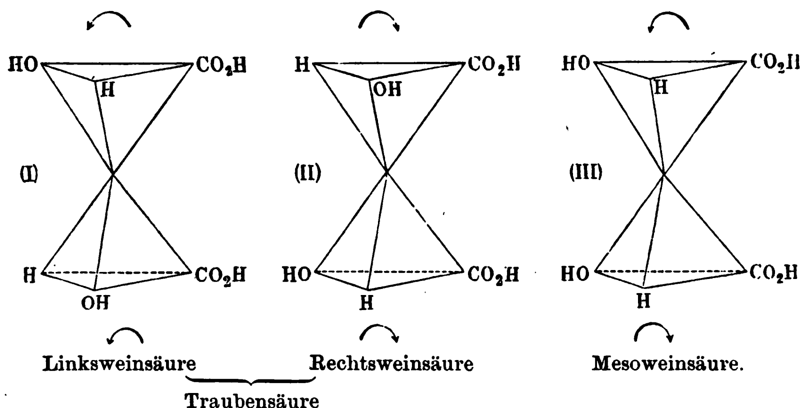
Die *Constitution* der Weinsäure folgt sowohl aus ihren Beziehungen zur Bernsteinsäure (siehe Bildungsweise 2) als aus jenen zum Glyoxal (Bildungsweise 3).

Isomerien der Weinsäuren. Die Weinsäure,



enthält nach der Theorie von *Le-Bel* und *van't Hoff* zwei *asymmetrische Kohlenstoffatome* (s. S. 22), welche die optische Activität des Weinsäuremolecüls bedingen können. Diese Activität steht nach S. 39 mit der räumlichen Anordnung der an die genannten Kohlenstoffatome gebundenen Atome bezw. Gruppen H, OH und COOH im Zusammenhang. Diese Anordnung kann nun an den zwei Kohlenstoffatomen entweder gleich oder verschieden sein. Ist sie gleich, so verstärkt sich ihre Wirkung, ist sie verschieden, so hebt sich ihre Wirkung auf. Im ersteren Fall können die Molecüle entweder rechtsdrehend oder gleich stark linksdrehend sein (Rechts- und Links-Weinsäure), in letzterem sind sie optisch inactiv (Mesoweinsäure). Ausserdem entsteht eine inactive Verbindung durch das Vorhandensein (oder die Vereinigung) gleich vieler rechts- und linksdrehender Molecüle (Traubensäure).

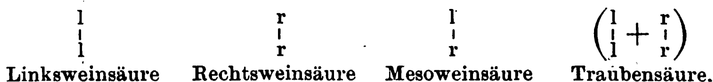
Diese Verhältnisse werden körperlich folgendermaassen dargestellt:



Blickt man in diesen Configurationen vom Mittelpunkt, in welchem die Tetraëderecken zusammenstossen, auf die gegenüberliegenden Dreiecksflächen, so folgen bei I die Gruppen H, OH und CO_2H oben wie unten von rechts nach links, bei II von links nach rechts (d. i. im Sinne der Bewegung eines Uhrzeigers) auf einander, so dass I ein links-

drehendes, II ein rechtsdrehendes Molecül (oder umgekehrt) vorstellt. Bei III hingegen geht die Reihenfolge im oberen Theil der Figur von rechts nach links, im unteren von links nach rechts: das Molecül ist inactiv. — Somit erklärt die Theorie die Thatsachen in sehr befriedigender Weise.

Man kann die Verhältnisse kurzweg wie folgt exemplificiren:



Linksweinsäure Rechtsweinsäure Mesoweinsäure Traubensäure.

1. **Rechtsweinsäure** (Acidum tartaricum). *Entdeckt* von *Scheele* 1769. *Vorkommen*: In freiem Zustande oder als Salz, zumal als saures Kalisalz, in verschiedenen Früchten, namentlich im Traubensafte, aus dem sich bei der Gährung das saure Kalisalz, der Weinstein (tartarus), krystallinisch abscheidet.

Derselbe wird durch Kochen mit Kreide und Zusatz von Chlorcalcium in das neutrale Kalksalz übergeführt, und die Säure hieraus durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt.

Sie bildet grosse, durchsichtige, monokline Prismen von stark und rein saurem Geschmack, und ist in Wasser ungemein leicht, auch in Alkohol leicht löslich, in Aether fast unlöslich. Schmelzpunkt 170°. Reducirt beim Erhitzen ammoniakalische Silberlösung. Geht beim Schmelzen in eine amorphe Modification, dann in ein Anhydrid über; bei stärkerem Erhitzen verkohlt sie unter Verbreitung eines charakteristischen Geruchs und Bildung von Brenztraubensäure und Brenzweinsäure. Oxydation führt zu Dioxyweinsäure oder Tartronsäure, dann zu Kohlensäure, Ameisensäure etc.

Weinsäure wird in der Medicin, der Färberei etc. verwendet.

Neutrales Kaliumtartrat, $C_4H_4O_6K_2 + 1/2 H_2O$, bildet monokline, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Saures Kaliumtartrat, Weinstein oder *Cremor tartari*, $C_4H_5O_6K$, bildet in Wasser schwer lösliche, kleine rhombische Krystalle von angenehm säuerlichem Geschmack; findet vielfach Verwendung in der Färberei, Medicin etc.

Kaliumnatriumtartrat, Rochelle- oder **Seignettesalz**, $C_4H_4O_6KNa + 4H_2O$, (1672) bildet grosse, prächtige, rhombische Säulen.

Weinsaurer Kalk, $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$, ist ein in Wasser unlösliches, in kalter Natronlauge lösliches Pulver; es wird daraus beim Erhitzen als Gallerte abgeschieden, löst sich aber wieder beim Erkalten.

Essig-weinsaure Thonerde ist ein Doppelsalz, welches als ungiftiges, aber sicher wirkendes Adstringens und Antisepticum verwendet wird.

Kaliumantimonyltartrat, Brechweinstein, *Tartarus emeticus*, $C_4H_4(SbO)'KO_6 + 1/2H_2O$ (s. B. 15, 1540). Wird durch Erhitzen von

Weinstein mit Antimonoxyd und Wasser erhalten. Rhombische, verwitternde, in Wasser leicht lösliche Octaëder. Giftig. Er wird als Brechmittel, in der Färberei als Beize verwendet.

Fehling'sche Lösung ist eine mit Alkali und Seignettesalz versetzte Kupfervitriollösung.

Der **Diäthylester** (dickes Oel), der **Monoäthylester** (Prismen), **Acetylweinsäure** und **Amide** der Weinsäure sind bekannt; desgleichen verschiedene Anhydride. Als Alkohol bildet sie einen Di-salpetersäureester, die sogenannte **Nitroweinsäure**, $C_2H_2(O.NO_2)_2(CO_2H)_2$, welche als Ester leicht verseifbar, im Uebrigen leicht zersetzlich ist unter Bildung von Dioxyweinsäure (S. 251) resp. Tartronsäure.

2. **Linksweinsäure.** Ist chemisch und auch in fast allen physicalischen Eigenschaften identisch mit der gewöhnlichen Weinsäure, unterscheidet sich von derselben jedoch durch ihre Linksdrehung. Die krystallisirten Salze zeigen hemiëdrische Flächen, wie die Salze der Rechtsweinsäure, aber von entgegengesetzter Lage (s. u.). — Werden gleiche Mengen der beiden Säuren in wässeriger Lösung vermischt, so entsteht unter Erwärmung die

3. **Traubensäure**, *acidum racemicum*, *Paraweinsäure*, $C_4H_6O_6 + H_2O$.

Zusammensetzung ermittelt von Berzelius, welcher sie als verschieden von der Weinsäure erkannte und den Begriff der Isomerie an diesem ersten Beispiel entwickelte, 1829.

Die Traubensäure wird aus der Weinsteinmutterlauge gewonnen. Sie unterscheidet sich von der Rechtsweinsäure dadurch, dass ihre Krystalle rhombisch sind und an der Luft verwittern, dass sie in Wasser weniger löslich ist, in freier Form Chlorcalciumlösung zu fällen vermag und optisch inactiv ist. Auch in Krystallwassergehalt und Löslichkeit der Salze wie in den Estern zeigen sich kleine Differenzen. Die Salze heissen Racemate.

Beim Verdunsten einer Lösung von Natriumammoniumracemat, $C_4H_4Na(NH_4)O_6 + 4H_2O$, erhält man schöne rhombische Krystalle, welche hemiëdrische Flächen zeigen. *Pasteur* fand, dass diese nicht stets gleiche Lage haben, sondern dass gewisse Krystalle rechtshemiëdrisch, andere linkshemiëdrisch sind (so dass die einen Krystalle die Spiegelbilder der anderen vorstellen). Die linkshemiëdrischen Krystalle sind optisch rechtsdrehend, und umgekehrt. Sondert man die gleichartigen Krystalle und stellt aus ihnen die freie Säure dar, so ist diese nicht mehr Traubensäure, sondern der eine Theil Rechts-, der andere Linksweinsäure.

Eine analoge Spaltung der Traubensäure ist auch auf anderem Wege (durch Cinchoninsalze, oder Pilzaussaat) möglich (vergl. S. 38).

4. **Mesoweinsäure** (S. 246) bildet verwitternde rechtwinkelige Tafeln. Schmelzpunkt (wasserfrei) 143°. Das saure Kalisalz ist in Wasser leicht löslich.

E. Fünf- und sechswerthige zweibasische Säuren.

Fünfwerthig: Trioxyglutarsäure, $C_3H_3(OH)_3(CO_2H)_2$.
Glycuronsäure, $C_4H_5(OH)_3(CO_2H)_2$.
Sechswerthig: Dioxyweinsäure, $C_2(OH)_4(CO_2H)_2$ (s. Ketonsäuren).
Zuckersäure, Schleimsäure, Isozuckersäure $\}$, $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$.

Manche dieser Säuren bilden Lactone (S. 223), die sog. Lactonsäuren, und auch wohl Doppellactone. Vgl. *Fittig*, A. 255, 1 ff.

Trioxyglutarsäure, $CO_2H—[CH.OH]_3—CO_2H$, ist ein häufig entstehendes Oxydationsproduct von Zuckerarten, z. B. von Rhamnose, Arabinose, Sorbinose.

Glycuronsäure tritt als Phenol-Verbindung im Harn nach dem Genuss von Phenol auf. Syrupförmig.

Zuckersäure entsteht bei der Oxydation von Rohrzucker, Glucose, Mannit oder Stärke mit Salpetersäure und existirt als d-, l- und i-Zuckersäure (s. Glucosen);

Schleimsäure bei derjenigen der Gummiarten und Pflanzenschleime, sowie des Milchzuckers. Erstere ist in Wasser leicht löslich (zerfliesslich), letztere schwer löslich (weisses krystallinisches Pulver).

Die **Isozuckersäure** ist durch Oxydation von Glycosamin gewonnen worden. Diese Säuren bilden als vierwerthige Alkohole Tetraacetylderivate etc.; als Säuren zwei Arten von Salzen, Estern etc. Ihre Constitution bedarf zum Theil noch der Aufklärung. Die Schleimsäure geht leicht in Furanderivate (s. d.) über.

F. Zweibasische Ketonsäuren.

Zweibasische Ketonsäuren vereinigen in sich die Eigenschaften eines Ketons und einer zweibasischen Säure. Bekannt sind:

1. **Mesoxalsäure,** $CO(CO_2H)_2 + H_2O$ oder $C(OH)_2(CO_2H)_2$.

Entsteht aus Dibrommalonsäure, $CBr_2(CO_2H)_2$, durch Barytwasser oder Silberoxyd:



$$CBr_2(CO_2H)_2 + H_2O = CO(CO_2H)_2 + 2HBr;$$

ferner aus Alloxan (S. 285) durch Kochen mit Barytwasser. Bildet zerfliessliche Prismen ($+ H_2O$).

Als Keton vereinigt sie sich mit Natriumbisulfit, reagirt mit Hydroxylamin (S. 151) und wird durch nascirenden Wasserstoff

zur zugehörigen secundären Alkoholsäure, der Tartronsäure, reducirt: $CO(CO_2H)_2 + H_2 = CH(OH)(CO_2H)_2$.

Da die Säure und ihre Salze noch über 100^0 ein Molecül Wasser enthalten, so dürfte dies chemisch gebunden sein, wie im Chloralhydrat, entsprechend der Formel $C(OH)_2(CO_2H)_2$: „Dioxymalonsäure". In Uebereinstimmung hiermit ist eine Diacetylverbindung $C(O.C_2H_3O)_2(CO_2C_2H_5)_2$ darstellbar.

2. **Acetondicarbonsäure,** $C_5H_6O_5, = CO{=}(CH_2{-}CO_2H)_2$, entsteht aus Citronensäure durch concentrirte Schwefelsäure. Zerfällt leicht in Aceton und Kohlensäure (s. A. **261**, 151).

3. **Oxalessigsäure,** $CO_2H{-}CH_2{-}CO{-}CO_2H$, entsteht als Aethylester durch Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Oxaläther nnd Essigäther, auch durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Acetylendicarbonsäureester. Derselbe bildet ein farbloses Oel, dessen alkoholische Lösung von Eisenchlorid intensiv dunkelroth gefärbt wird. Dient gleich dem Acetessigester zu manchen Synthesen (*W. Wislicenus*).

4. **Dioxyweinsäure,** $CO_2H{-}CO{-}CO{-}CO_2H$, oder wohl $CO_2H{-}C(OH)_2{-}C(OH)_2{-}CO_2H$. Entsteht aus Brenzcatechin (s. d.) durch salpetrige Säure, und aus Nitroweinsäure (S. 249) durch allmälige Zersetzung. Krystalle, Sm.-P. 98^0. Leicht zersetzlich. Das charakteristische, schwer lösliche Natronsalz zerfällt leicht in Kohlensäure und tartronsaures Natron. Reagirt mit 2 Mol. Hydroxylamin. Mit Phenylhydrazinsulfosäure entsteht ein gelber Farbstoff, das **Tartrazin.** Vergl. *Kekulé*, Ann. **221**, 230.

5. **Acetondiessigsäure,** *Hydrochelidonsäure*, $CO[CH_2{-}CH_2.CO_2H]_2$, vgl. A. **253**, 206.

6. **Diacetbernsteinsäure,** $\begin{matrix} CH_3{-}CO.CH.CO_2H \\ | \\ CH_3{-}CO.CH.CO_2H \end{matrix}$, s. S. 233. Ihr Ester steht in naher Beziehung zum Acetonylaceton, das daraus leicht durch Natronlauge darstellbar ist (Ketonspaltung; vgl. B. **22**, 2100).

XI. Drei- bis sechsbasische Säuren.

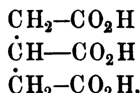
Dreibasische organische Säuren sind solche, welche wie die Phosphorsäure drei Reihen von Salzen (neutrale, einfach saure, doppelt saure) zu bilden im Stande sind. Sie enthalten der Theorie nach drei Carboxylgruppen. Es giebt sowohl dreiwerthige dreibasische Säuren, von reinem Säurecharakter: Aethan-, Propan- etc. -tricarbonsäure, als auch vierwerthige, fünfwerthige und sechswerthige dreibasische Säuren: Alkoholsäuren. Ferner können sie sich wieder von gesättigten oder von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten.

A. Dreiwerthige dreibasische Säuren.

1. Aethantricarbonsäure, $C_2H_3(CO_2H)_3$,
2. Propantricarbonsäure, $C_3H_5(CO_2H)_3$,
3. Tricarballylsäure, $C_3H_5(CO_2H)_3$.

Die Säuren 1 und 2 sind durch Malonestersynthesen dargestellt worden; man kennt sie vorwiegend als Ester; in freier Form zerfallen sie beim Erhitzen leicht in Kohlensäure und zweibasische Säuren.

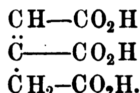
Tricarballylsäure, *symmetrische* (s. u.) *Propantricarbonsäure* (Säure 2 ist unsymmetrisch constituirt). *Vorkommen:* In unreifen Runkelrüben. Rhombische Prismen, in Wasser etc. leicht löslich; Schmelzpunkt 166°. *Entsteht* synthetisch aus Glycerin durch Ueberführung in Tribromhydrin, $C_3H_5Br_3$, Behandeln desselben mit Cyankalium, und Verseifung des gebildeten Cyanids, $C_3H_5(CN)_3$. Da im Glycerin die drei Hydroxyle auf die drei Kohlenstoffatome vertheilt sind, so ist ein Gleiches bezüglich der eintretenden Carboxyle in der Säure der Fall; sie hat daher die symmetrische Constitution:



Dieselbe ist von Wichtigkeit zur Beurtheilung der Constitution der Citronensäure, aus welcher sie durch Erhitzen mit Jodwasserstoff erhalten werden kann. Aus der Aconitsäure, $C_6H_6O_6$ (s. u.), entsteht sie durch Addition von Wasserstoff.

Eine *ungesättigte dreibasische Säure*

ist die **Aconitsäure,** $C_6H_6O_6 = C_3H_3(CO_2H)_3$, welche zwei Wasserstoffatome weniger als Tricarballylsäure enthält. Sie findet sich in der Natur in Aconitum Napellus, in Schachtelhalmen, im Zuckerrohr, in der Runkelrübe u. s. f. Entsteht beim Erhitzen der Citronensäure, $C_6H_8O_7$, unter Abspaltung von Wasser. In Wasser leicht lösliche, krystallisirbare, starke Säure vom Schmelzpunkt 186°. Nascirender Wasserstoff verwandelt sie in Tricarballylsäure; daher ist sie eine ungesättigte Säure und ihre Constitution die folgende:



B. Vierwerthige dreibasische Säuren.

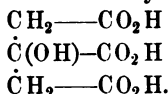
Citronensäure, *Acidum citricum*, $C_6H_8O_7 = C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$ (*Scheele* 1784; als dreibasisch erkannt von *Liebig* 1838). *Findet sich* in freiem Zustande in den Citronen, Orangen, Preisselbeeren, gemischt mit Aepfelsäure in den Stachelbeeren u. s. f.; als Kalksalz im Waid, in Runkelrüben etc.

Darstellung: aus dem Citronensaft vermittelst des Kalksalzes.

Grosse rhombische Prismen ($+ H_2O$), in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich leicht, in Aether sehr schwer löslich. Wird bei 130⁰ wasserfrei, schmilzt bei 153⁰ und zerfällt bei höherer Temperatur in Aconitsäure, dann Kohlensäure, Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid, auch Aceton. Oxydationsmittel führen tiefgreifende Zersetzung herbei.

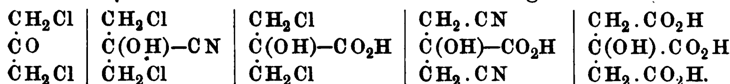
Der **citronensaure Kalk** fällt beim Kochen einer Mischung von Chlorcalcium und citronensaurem Alkali als weisses sandiges Pulver nieder. Die drei Reihen von Salzen sind wohl charakterisirt; die Alkalisalze sind wasserlöslich, die anderen meist unlöslich. Weitere Derivate sind z. B.: **Citronensäure-mono-, di- und tri-äthylester;** sodann **Acetylcitronensäureester,** $C_3H_4(O.C_2H_3O)(CO_2C_2H_5)_3$, welcher unzersetzt siedet und den Alkoholcharakter der Citronensäure documentirt; **Amide** der Citronensäure u. s. f. Die letzteren gehen durch concentrirte Schwefelsäure über in Citrazinsäure, $C_6H_5NO_4$, ein Pyridinderivat (B. **17**, 2681).

Die *Constitution* der Citronensäure ergiebt sich aus ihrer Beziehung zu Aconitsäure (welche aus ihr entsteht, wie Aethylen aus Alkohol) und aus verschiedenen Synthesen zu:



$$\begin{array}{l} CH_2\text{——}CO_2H \\ \dot{C}(OH)\text{–}CO_2H \\ \dot{C}H_2\text{——}CO_2H. \end{array}$$

Aus β-Dichloraceton entsteht sie z. B. folgendermaassen:



CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2Cl	$CH_2.CN$	$CH_2.CO_2H$
$\dot{C}O$	$\dot{C}(OH)\text{–}CN$	$\dot{C}(OH)\text{–}CO_2H$	$\dot{C}(OH)\text{–}CO_2H$	$\dot{C}(OH).CO_2H$
$\dot{C}H_2Cl$	$\dot{C}H_2Cl$	$\dot{C}H_2Cl$	$\dot{C}H_2.CN$	$\dot{C}H_2.CO_2H.$

Anhang. **C. Fünfwerthige dreibasische Säuren** sind **Desoxalsäure,** $C_5H_6O_8$, gleich $C_2H(OH)_2(CO_2H)_3$, und **Oxycitronensäure,** $C_6H_8O_8$ (letztere im Rübensaft vorhanden).

D. Vier- und höher-basische Säuren kommen in der Natur nicht vor, sind aber in grösserer Zahl durch Acetessig- oder Malonestersynthesen künstlich dargestellt worden, z. B. Aethantetracarbonsäure, Propanpentacarbonsäure, Butanhexacarbonsäure. Sie sind als Ester erhalten worden, und meist in freier Form sehr unbeständig

Uebersicht über die Cyanverbindungen und

Beziehung zur Kohlensäure etc. (s. S. 273)	Stammverbindungen	normale Form	isomere Form
Nitril der Oxalsäure	*Cyan*	C_2N_2	—
Nitril der Ameisensäure	*Cyanwasserstoff* Alkoholderivate: a) Nitrile b) Isonitrile	$N{\equiv}C.H$ $CH_3{-}C{\equiv}N$ —	— — $CH_3{-}NC$
	Chlor-, Brom-, Jodcyan	$N{\equiv}C.Cl$	—
$CO_3H_2 + NH_3 - 2H_2O$ (einseitiges Nitril, ev. Carbimid, s. S. 273)	*Cyansäure* Alkoholderivate a) Cyanätholine b) Isocyanate	$N{\equiv}C{-}OH$ $N{\equiv}C{-}O.CH_3$ —	— — $O{=}C{=}N.CH_3$
	Sulfocyansäure Alkoholderivate: a) Rhodanäther b) Senföle	$N{\equiv}C{-}SH$ $N{\equiv}C{-}S.C_2H_5$ —	— — $S{=}C{=}NC_3H_5$
$CO_3H_2 + 2NH_3 - 3H_2O$ (Nitril und Amid ev. Carbodiimid, s. S. 273)	*Cyanamid* Alkylirt: a) Alkylcyanamide b) Carbodiimide	$N{\equiv}C{-}NH_2$ $N{\equiv}C{-}NH.CH_3$ —	— — $RN{=}C{=}NR$[1]
$CO_3H_2 + NH_3 - H_2O$ (Aminsäure)	*Carbaminsäure*	$CO(NH_2)OH$	—
$CO_3H_2 + 2NH_3 - 2H_2O$ (Carbamid)	*Harnstoff*	$CO(NH_2)_2$	—
	Thioharnstoff Alkylirt: a) Alkylthioharnstoffe b) Imidothiocarbaminverbindungen	$CS(NH_2)_2$ CSN_2H_3R —	— — $C(NH)\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SR}$
$CO_3H_2 + 3NH_3 - 3H_2O$ (Amidin)	*Guanidin*	$C(NH)(NH_2)_2$	—

[1]) R = Alkoholradical.

einige verwandte Kohlensäurederivate.

Polymere Verbindungen		
	normale Form	isomere Form
Paracyan	$(CN)_x$	—
„Tricyanwasserstoff" Alkoholderivate: Tricyanwasserstoffäther	$(CNH)_x$ $(CN)_3(C_2H_5)_3$	— —
Cyanurchlorid etc.	$(CN)_3Cl_3$	—
Cyanursäure Alkoholderivate: a) Cyanurate b) Isocyanurate	$(CN)_3.(OH)_3$ $(CN)_3.(OC_2H_5)_3$ —	— — $(CO)_3.(NC_2H_5)_3$
Sulfocyanursäure Alkoholderivate: a) Sulfocyanurate	$(CN)_3.(SH)_3$ $(CN)_3.(SC_2H_5)_3$	— —
Dicyandiamid *Melamin* Alkoholderivate: a) Alkylmelamine b) Alkylisomelamine	$C_2N_4H_4$ $(CN)_3.(NH_2)_3$ $(CN)_3.(NHC_2H_5)_3$ —	— — — $(C:NH)_3(NC_2H_5)_3$
Keine Polymeren existiren.		

oder nicht existenzfähig. Zusammenstellung: B. **15**, 1109; **17**, 2781; Ann. **214**, 31. Durch Synthese ist man bis zu vierzehn-basischen Säuren gelangt (B. **21**, 2111).

XII. Cyanverbindungen.

(Siehe die Tabelle auf S. 254 u. 255.)

Unter dem Namen Cyanverbindungen fasst man eine Gruppe von Körpern zusammen, welche sich vom Cyan, C_2N_2, ableiten lassen. Das Cyan ist ein gasförmiger Körper von ausserordentlich giftigen Eigenschaften, welcher sich in mancher Hinsicht wie ein Halogen verhält; so ist seine Wasserstoffverbindung, der Cyanwasserstoff, HCN, eine Säure, welche dem Chlorwasserstoff in vielen Beziehungen sehr ähnlich ist. In vielen Cyanverbindungen spielt die einwerthige Gruppe (CN) die Rolle eines Elementes; das Cyan selbst ist als das isolirte Radical CN (oft als Cy bezeichnet) zu betrachten, welches aber die verdoppelte Formel C_2N_2 besitzt, wie ja auch ein Molecül Chlor (Cl_2) aus zwei Atomen besteht.

Die Cyangruppe vermag auch mit den Halogenen, mit Hydroxyl, Sulfhydryl (SH), Amid u. s. w. in Verbindung zu treten.

Aus den so entstehenden Verbindungen leiten sich zahlreiche andere durch Eintritt von Alkoholradicalen an Stelle von Wasserstoff ab. Solche Derivate kommen stets in zwei isomeren, durch ihre Eigenschaften scharf unterschiedenen Formen vor, deren Isomerien grosses Interesse beanspruchen.

Ferner existiren zu den meisten dieser Verbindungen auch polymere Modificationen (s. Tabelle). Hierdurch wird die Zahl der existirenden Cyanverbindungeu eine sehr grosse.

Bildung. 1. Kohlenstoff und Stickstoff vermögen sich nicht direct mit einander zu verbinden, sondern nur, wenn man sie in Gegenwart eines Alkalis erhitzt, z. B. Stickstoff über ein glühendes Gemisch von Kohle und Kaliumcarbonat leitet, wobei Cyankalium entsteht.

2. Beim Ueberleiten von Ammoniak über glühende Kohlen entsteht das Ammoniaksalz des Cyanwasserstoffs, $NH_4.CN$.

3. Am leichtesten treten Kohlenstoff und Stickstoff *in statu nascendi* mit Metallen zusammen, so beim Erhitzen von stick-

stoffhaltigen organischen Körpern (Leder, Horn, Klauen, Wolle, Blut u. s. w.) mit Pottasche.

4. Cyanwasserstoff entsteht beim Durchschlagen electrischer Funken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff, sowie bei Einwirkung der dunklen electrischen Entladung auf ein Gemisch von Cyangas und Wasserstoff.

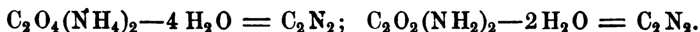
Weitere Bildungsweisen s. u.

Ausgangspunkt zur **Darstellung** der meisten Cyanverbindungen ist das Ferrocyankalium, welches im Grossen dargestellt wird und vor dem Cyankalium den grossen Vorzug der Luftbeständigkeit und Nichtgiftigkeit besitzt.

A. Cyan und Cyanwasserstoff.

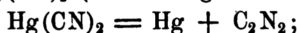
Cyan, C_2N_2. Entdeckt von *Gay-Lussac* 1815. *Vorkommen:* in den Hochofengasen.

Bildungsweisen. 1. Als Nitril der Oxalsäure aus oxalsaurem Ammoniak durch Abspaltung von Wasser (mittelst Phosphorsäureanhydrid), desgleichen aus dem Zwischengliede dieser Reaction, dem Oxamid (S. 238):



$$C_2O_4(NH_4)_2 - 4\,H_2O = C_2N_2; \quad C_2O_2(NH_2)_2 - 2\,H_2O = C_2N_2.$$

2. Durch Glühen von Silbercyanid, AgCN, oder von Quecksilbercyanid, $Hg(CN)_2$ (Darstellungsmethode):



$$Hg(CN)_2 = Hg + C_2N_2;$$

ferner auf nassem Wege durch Erhitzen einer Lösung von Kupfervitriol mit Cyankalium (B. 18, Ref. 321).

Farbloses, eigenthümlich stechend und an bittere Mandeln erinnernd riechendes Gas von enormer Giftigkeit. Spec. Gew. 1,8. Relativ leicht condensirbar.

Siedepunkt des flüssigen Cyans -21^0; Schmelzpunkt -34^0. Brennt mit purpurn gesäumter Flamme. Löst sich in $^1/_4$ Vol. Wasser, leichter in Alkohol. Die Lösungen färben sich beim Stehen dunkel unter Ausscheidung eines braunen Pulvers („Azulmsäure"), während in der Lösung Oxalsäure, daneben Ammoniak, Ameisensäure, Cyanwasserstoff und Harnstoff nachweisbar sind.

Die Bildung der Oxalsäure und des Ammoniaks beruht auf normaler Verseifung, die der Ameisensäure auf einer Verseifung secundär entstehender Blausäure. Bei Gegenwart einer geringen Menge Aldehyd entsteht durch glatte Wasseraufnahme Oxamid. Cyan verbindet sich mit erhitztem Kalium zu Cyankalium, und löst sich in Kalilauge zu

Cyankalium und cyansaurem Kalium. Mit Schwefelwasserstoff liefert es die Thiamide **Flaveanwasserstoff**, $NC—CS.NH_2$, und **Rubeanwasserstoff**, $CS(NH_2)—CS(NH_2)$.

Polymer mit dem Cyan ist das **Paracyan** $(CN)_x$, vielleicht $(C_3N_3)_2$, gleich „*Dicyanur*"; es ist ein amorphes braunes Pulver, welches beim Erhitzen des Quecksilbercyanids als Nebenproduct entsteht, und durch stärkeres Erhitzen in Cyan übergeht.

Cyanwasserstoff, CNH. Entdeckt gegen 1782 von *Scheele*; näher untersucht von *Gay-Lussac*. *Bildung*. 1. Durch Zersetzung von Cyanmetallen durch stärkere Säuren; so auch durch Destillation von Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure:



$$K_4FeCy_6 + 5H_2SO_4 = 6HCy + FeSO_4 + 4KHSO_4.$$

Das gebildete Ferrosulfat setzt sich mit weiterem Ferrocyankalium um zu (gegen verdünnte Säure beständigem) Ferrokalium-Ferrocyanid, $FeK_2(FeCy_6)$ (s. S. 261), so dass nur die Hälfte des Cyans in Blausäure übergeht. — Bei Anwendung von concentrirter statt verdünnter Schwefelsäure entsteht statt Cyanwasserstoff Kohlenoxyd.

2. Aus ameisensaurem Ammoniak oder Formamid durch Abspaltung von Wasser:



$$H.CO.O(NH_4) = H.CO.NH_2 + H_2O = HCN + 2H_2O.$$

Demnach ist die Blausäure das Nitril der Ameisensäure.

3. Aus Amygdalin (s. d.) durch Spaltung unter dem Einfluss des „Emulsins" (s. d.), neben Bittermandelöl, C_7H_6O, und Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$:



$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = CNH + C_7H_6O + 2C_6H_{12}O_6.$$

Das aus bitteren Mandeln dargestellte Bittermandelöl und dessen wässerige Lösung (als aqua amarum amygdalarum officinell) enthalten daher Blausäure.

4. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloroform unter Druck:



$$CHCl_3 + NH_3 = CHN + 3HCl.$$

Andere Synthesen s. S. 256.

Darstellung: aus Blutlaugensalz. Zur Gewinnung der wasserfreien Säure werden die Dämpfe durch Chlorcalcium getrocknet.

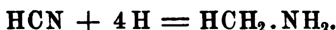
Farblose, bei —15° erstarrende Flüssigkeit vom Siedepunkt 26,5° und dem Spec. Gew. 0,70, welche eigenthümlich riecht und im Schlunde unangenehmes Kratzen bewirkt. Sie ist mit Wasser etc. mischbar und brennt mit violetter Flamme.

Ist wie Cyankalium eines der furchtbarsten Gifte.

In ganz reinem Zustande lässt sie sich unverändert aufbewahren, bei Gegenwart von Spuren Wasser oder Ammoniak

zersetzt sie sich unter Abscheidung einer braunen Masse und Bildung von Ammoniak, Ameisensäure, Oxalsäure u. a. S. Durch Zusatz geringer Mengen von Mineralsäuren wird die wässerige Lösung haltbarer.

Mit Wasserstoff in statu nascendi vereinigt sich die Blausäure zu Methylamin:



$$HCN + 4H = HCH_2.NH_2.$$

Mit Chlorwasserstoff bildet sie das krystallinische Product $HCN + HCl$, welches als Imidchlorid (S. 190) der Ameisensäure, $H-CCl=NH$, erscheint. Auch mit manchen Metallchloriden bildet sie krystallinische, leicht zersetzliche Verbindungen.

Der Cyanwasserstoff ist eine einbasische Säure; der schwach acidificirenden Natur des Cyanradicals entsprechend werden seine Salze schon durch Kohlensäure zerlegt.

Seine *Constitutionsformel* $H-C\equiv N$ folgt aus seiner Beziehung zur Ameisensäure und zum Chloroform. Bei einigen Reactionen liefert er indess Verbindungen, welche von dem hypothetischen Isomeren $=C=NH$ oder $C\equiv N-H$ abstammen. Seine Alkoholderivate existiren in je zwei isomeren Modificationen (Nitrile und Isonitrile), die von den beiden Atomgruppirungen $H-C\equiv N$ und $C\equiv N-H$ sich ableiten. (Siehe Tabelle S. 254 und Anhang zur Cyangruppe, S. 269.)

Man *weist* die Blausäure *nach* durch Ueberführung in Berliner Blau oder in Sulfocyaneisen (s. u.). Im ersteren Falle versetzt man die zu prüfende Lösung mit überschüssiger Natronlauge und etwas Eisenoxydul- und -oxydsalz, kocht auf und säuert an, wobei ev. Berliner Blau entsteht. Im letzteren Falle verdampft man die Lösung mit gelbem Schwefelammon völlig zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und versetzt mit Eisenchlorid, wodurch ev. eine blutrothe Färbung entsteht.

Polymer: **Tricyanwasserstoff,** $(CNH)_x$. Entsteht unter bestimmten Bedingungen aus der Blausäure durch Polymerisation. Weisse, schiefwinkelige Krystalle, welche beim Erhitzen über 180° sich heftig wieder in jene umlagern. Die Moleculargrösse ist noch unbekannt.

Cyankalium, KCN. *Bildung* siehe S. 256. *Darstellung:*

1. Entwässertes Ferrocyankalium wird zum Schmelzen erhitzt:



$$K_4Fe(CN)_6 = 4K(CN) + Fe + 2C + N_2.$$

Man kann zur Schmelze, um die Zersetzung eines Theiles des Cyans zu hindern, Pottasche fügen, erhält aber dann ein Kaliumcyanat enthaltendes Product (*Liebig*'sches Cyankalium).

2. Durch Erhitzen von Kalium in Cyangas.

3. Durch Vereinigung von Cyanwasserstoff mit Kalihydrat und Fällen der wässerigen Lösung durch Alkohol.

Eigenschaften. Farblose, zerfliessliche, in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche Würfel oder (in gegossener Form) Stangen. Wird an der Luft schon durch deren Kohlensäure zerlegt und zieht Wasser an. Die wässerige Lösung fällt fast alle Metallsalze; die Niederschläge lösen sich im Ueberschuss wieder auf, unter Bildung von Doppelcyaniden (s. u.).

Cyanammonium, $CN.NH_4$. Weisse, zerfliessliche Masse. Entsteht auch aus Methan und Stickstoff durch dunkle, electrische Entladung.

Cyanquecksilber, $Hg(CN)_2$. Farblose, luftbeständige, in Wasser leicht lösliche Prismen. Aeusserst giftig.

Cyansilber, $Ag(CN)$. Weisser, käsiger Niederschlag, dem Chlorsilber sehr ähnlich (auch in den Löslichkeitsverhältnissen).

Doppelcyanide.

Die durch Auflösung der wasserunlöslichen Cyanmetalle in Cyankaliumlösung entstehenden Doppelcyanide zerfallen in zwei Classen. Die einen werden durch verdünnte Mineralsäuren *wieder gespalten* unter Abscheidung des unlöslichen Cyanids und Bildung von Cyanwasserstoff, z. B. $KCN + AgCN$; $2KCN + Ni(CN)_2$. Die anderen spalten *keine* Blausäure ab, sondern verhalten sich wie *die Salze eigenthümlicher Säuren.* Hierher gehören besonders Ferrocyankalium, K_4FeCy_6 (gleich $4KCy + FeCy_2$), und Ferricyankalium, K_3FeCy_6 (gleich $3KCy + FeCy_3$)[1], aus denen man durch Säuren Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure (s. u.) erhält. Manche Salze der letzteren werden überhaupt durch verdünnte Säuren nicht zerlegt, z. B. Berliner Blau, wohl aber durch Kalilauge, welche das Berliner Blau in Eisenoxydhydrat und Ferrocyankalium umsetzt.

Ferrocyankalium, *gelbes Blutlaugensalz,* $K_4FeCy_6 + 3H_2O$. *Bildung.* 1. Beim Versetzen von Eisenvitriollösung mit überschüssigem Cyankalium.

2. Durch Auflösen von Eisen in Cyankaliumlösung, wobei sich Wasserstoff entwickelt:



$$2KCN + Fe + 2H_2O = Fe(CN)_2 + 2KOH + H_2;$$
$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4Fe(CN)_6.$$

[1]) Der Abkürzung wegen sei bei den folgenden Ausführungen das Eisen als scheinbar zwei- resp. dreiwerthig betrachtet.

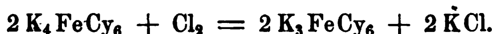
In der Technik schmilzt man stickstoffhaltige organische Körper mit Pottasche unter Zusatz von Eisen.

Citronengelbe, luftbeständige, tetragonale Tafeln; leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich.

Durch conc. Salzsäure wird die **Ferrocyanwasserstoffsäure**, H_4FeCy_6, in weissen zersetzlichen Nadeln abgeschieden.

Mit Kupfersulfatlösung entsteht ein rothbrauner Niederschlag von *Ferrocyankupfer*, $Cu_2(FeCy_6)$, *Hatchett's* Braun; mit Eisenoxydul- und -oxydsalzen charakteristische Niederschläge (s. unten).

Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz, K_3FeCy_6, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Ferrocyankalium:



$$2\,K_4FeCy_6 + Cl_2 = 2\,K_3FeCy_6 + 2\,KCl.$$

Lange, dunkelrothe, monokline, in Wasser leicht lösliche Prismen. Die Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren, und wirkt bei Gegenwart von freiem Alkali als kräftiges Oxydationsmittel.

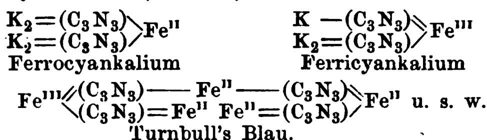
Die zugehörige **Ferricyanwasserstoffsäure**, H_3FeCy_6, bildet braune, zersetzliche Nadeln.

Ferro- und Ferricyanide des Eisens.

	Ferrocyanide	Ferricyanide
Ferrosalze	*Kaliumferro-ferrocyanid*, $K_2Fe^{II}(FeCy_6)^{IV}$, aus $FeSO_4 + K_4FeCy_6$; weiss, an der Luft schnell blau, durch Uebergang in	*Turnbull's Blau* $Fe^{II}_3(FeCy_6)^{III}_2$, aus $FeSO_4 + K_3FeCy_6$.
Ferrisalze	*Kaliumferri-ferrocyanid*, $KFe^{III}(FeCy_6)$.	
	Unlösliches Berliner Blau (*Williamson's Blau*), $Fe^{III}_4(FeCy_6)_3$, aus $FeCl_3 + K_4FeCy_6$; blaues kupferglänzendes Pulver.	($FeCl_3 + K_3FeCy_6$ geben keinen Niederschlag, nur braune Färbung.)
	$KFe^{III}(FeCy_6)^{IV}$ = *wasserlösliches Berliner Blau*, aus Ferri- oder Ferrosalzen durch überschüssiges Ferro- resp. Ferricyankalium.	$KFe^{II}(FeCy_6)^{III}$ =

Die Bildung des Berliner Blaus wurde bald nach 1700 von *Diesbach* zuerst beobachtet.

Ueber die *Constitution* der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure kann man sich in einfacher Weise eine Vorstellung bilden durch die Annahme, dass in ihnen das dreiwerthige Radical $(C_3N_3)'''$, „Tricyan", der Cyanursäure (s. S. 265) enthalten sei:



Durch Oxydation von Ferrocyankalium mittelst Salpetersäure entsteht **Nitroprussidwasserstoffsäure**, deren Natriumsalz,

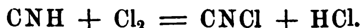


$$FeCy_5(NO)Na_2 + 2\,H_2O,$$

rothe wasserlösliche Prismen bildet und ein werthvolles Reagens auf Schwefelwasserstoff ist, mit dem es in alkalischer Lösung eine (vergängliche) prächtig purpurblaue Färbung giebt.

B. Halogenverbindungen des Cyans.

Chlorcyan, CN.Cl (*Berthollet*). Farbloses Gas, condensirbar, Siedepunkt + 15,5⁰, in Wasser etwas löslich, von furchtbar stechendem Geruch, welches durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilbercyanid oder auch auf verdünnte Blausäure dargestellt wird:



$$CNH + Cl_2 = CNCl + HCl.$$

Leicht polymerisirbar zu Cyanurchlorid (s. u.). Bildet mit Kalilauge Chlorkalium und das Kalisalz der Cyansäure, CNOH, als deren Chlorid es erscheint:



$$CN.Cl + 2\,KOH = CN.OK + ClK + H_2O.$$

Bromcyan, CNBr. Ganz analog. Durchsichtige Prismen.

Jodcyan, CNJ. Schöne, weisse, sehr sublimationsfähige Prismen von intensivem Geruch nach Cyan und Jod. Sehr giftig. Wird erhalten aus Quecksilbercyanid und Jod, neben Quecksilberjodid.

Polymer: **Cyanurchlorid,** *Trichlorcyan*, $(CN)_3Cl_3$. Erhalten aus Chlorcyan, oder durch Einwirkung von Chlor auf Cyanwasserstoff in ätherischer Lösung. Schöne weisse Krystalle, Schmelzpunkt 145⁰, Siedepunkt 190⁰, von stechendem Geruch. Zersetzt sich mit kochendem Wasser zu Salzsäure und Cyanursäure, $(CN)_3.(OH)_3$, als deren Chlorid es erscheint. Es enthält das dreiwerthige Radical $(CN)_3''' =$ Tricyan (s. Cyanursäure).

C. Cyansäure und Cyanursäure.

Beim Erhitzen des Harnstoffs für sich oder im Chlorstrome entsteht Cyanursäure (S. 264). Wird diese der trockenen Destillation unterworfen und die Dämpfe in einer Kältemischung condensirt, so erhält man die

Cyansäure, CNOH, als eine leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit ($C_3N_3O_3H_3 = 3\,CNOH$).

Dieselbe ist sehr unbeständig; beim Herausnehmen aus der Kältemischung verwandelt sie sich unter explosionsartigem Aufkochen in eine weisse, porcellanartige Masse, das polymere Cyamelid ($(CONH)_x$). Letzteres zerfällt beim Erhitzen wieder rückwärts. Mit Ammoniak vereinigt sich die Cyansäure zu cyansaurem Ammoniak.

Cyansaures Kali, CNOK (häufig auch Kaliumisocyanat genannt), wird durch Schmelzen von Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz mit Blei- oder Mangansuperoxyd oder chromsaurem Kali (B. 23, 1218) dargestellt ($CNK + O = CNOK$). Dasselbe bildet weisse, in Alkohol und in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Cyansaures Ammoniak, $CNO(NH_4)$, bildet eine weisse krystallinische Masse, und ist besonders interessant wegen seiner leichten Umwandelbarkeit in den isomeren Harnstoff (s. d.).

Durch Zusatz von Salzsäure zu diesen Salzen entstehen statt der freien Cyansäure ihre Verseifungsproducte Kohlensäure und Ammoniak:



$$CONH + H_2O = CO_2 + NH_3.$$

Durch Zusatz verdünnter Essigsäure wird zwar diese Zersetzung vermieden, indessen geht die Cyansäure in die polymere Cyanursäure über, deren saures Kalisalz langsam auskrystallisirt.

Von der Cyansäure leiten sich durch Austausch des Wasserstoffs gegen Alkoholradicale zwei isomere Classen von *Alkoholderivaten* ab. Man nennt die Abkömmlinge mit der Formel $N{\equiv}C.OR$ die *normalen*, jene des Typus $O{=}C{=}NR$ die *Isoverbindungen*.

I. Destillirt man cyansaures Kali mit Aethyljodid, besser mit äthylschwefelsaurem Kali, so entsteht der

Isocyansäureäthylester, *„gewöhnlicher Cyansäureäther"*, $CO.NC_2H_5$, als erstickend riechende, farblose, unzersetzt bei 60^0

siedende, sich mit Wasser zersetzende Flüssigkeit. Dieselbe besitzt nicht die Eigenschaften eines Säureesters, sondern zerfällt durch Alkalien oder Säuren unter Aethylaminbildung:



$$CONC_2H_5 + H_2O = CO_2 + NH_2.C_2H_5.$$

Durch Wasser, welches in gleichem Sinne wirkt, entstehen complicirtere Harnstoffderivate; durch Ammoniak und Aminbasen Abkömmlinge des Harnstoffs (S. 276), durch Alkohol solche der Carbaminsäure (S. 274).

Constitution. Die Bildung von Aethylamin beweist, dass der Stickstoff des Cyansäureäthers mit dem Alkoholradical direct in Bindung steht, so dass seine Constitution die folgende ist: $O{=}C{=}N.C_2H_5$. Ob aber auch dem cyansauren Kali und der freien Cyansäure analoge Constitution zukommt, ist fraglich (wegen der mehrfach beobachteten leichten Umwandelbarkeit von normalen in Isoverbindungen, s. u.); theoretische Gründe machen vielmehr für die Cyansäure die Formel $N{\equiv}C{-}OH$ wahrscheinlicher, nach welcher sie als die normale (dem Chlorcyan als ihrem Chlorid entsprechende) Cyansäure erscheint. Das Kaliumcyanat wäre hiernach $N{\equiv}C{-}O{-}K$.

II. Als *isomer* mit diesen Cyansäureäthern werden betrachtet die sogenannten Cyanätholine, welche durch Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumalkoholate entstehen sollen, z. B.:

Cyanätholin, $CN.OC_2H_5$. Die Cyanätholine erscheinen nach jener Bildungsweise als Derivate der normalen Cyansäure, $CN.OH$. Ihre chemische Natur ist noch nicht genügend erforscht.

Polymer: **Cyanursäure,** $C_3N_3O_3H_3, = (CN)_3(OH)_3$ (*Scheele*). Die S. 263 besprochene Bildung der Cyanursäure durch Erhitzen von Harnstoff wird leicht verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass dieser aus den Bestandtheilen von Cyansäure und Ammoniak besteht, so dass durch Abspaltung des letzteren erstere frei wird, sich aber polymerisirt.

Die Cyanursäure bildet durchsichtige, krystallwasserhaltige, verwitternde Prismen ($+ 2H_2O$), welche in heissem Wasser leicht löslich sind. Sie ist eine dreibasische Säure. Ihr Natriumsalz ist in concentrirter Natronlauge schwer löslich, das Cuprammonsalz ist schön violett (charakteristisch). Durch längeres Kochen mit Salzsäure wird sie zu Kohlensäure und Ammoniak verseift, durch Phosphorpentachlorid in Cyanurchlorid verwandelt, aus welchem sie umgekehrt durch Wasser entsteht (s. S. 262).

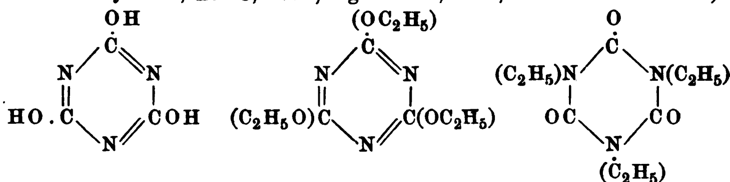
Auch von der Cyanursäure leiten sich zwei *isomere* Classen von *Alkoholderivaten* ab:

1. Die normalen **Cyanursäureäther,** z. B. $C_3N_3(OC_2H_5)_3$, farblose Flüssigkeit, welche sehr leicht in die isomeren

2. **Isocyanursäureäther,** *Tricarbimidäther*, z. B. $C_3O_3(NC_2H_5)_3$, übergehen. Letztere, farblose Flüssigkeiten, entstehen daher statt jener häufig, so bei der Destillation von cyanursaurem mit äthylschwefelsaurem Kali. Sie bilden sich ferner aus den Isocyansäureäthern durch Polymerisation.

Die normalen Verbindungen geben bei der Verseifung Alkohol, die Isomeren Aethylamin.

Die *Constitution* der Cyanursäuren ergiebt sich aus ihren Beziehungen zum Cyanurchlorid als $(CN)_3.(OH)_3$, diejenige ihrer Alkylderivate aus ihrem Verhalten bei der Verseifung. Die normalen Verbindungen enthalten daher wie Cyanurchlorid das dreiwerthige Radical *Tricyan*, $(CN)_3$, dessen Stickstoff- und Kohlenstoffatome man als abwechselnd einfach und doppelt an einander zu einem „geschlossenen Ring" gebunden annimmt, während man die Isocyanursäureäther von einer hypothetischen Stammsubstanz ableitet, die aus drei „ringförmig" mit einander verbundenen CO- und NH-gruppen besteht (vergl. *A. W. Hofmann*, B. **18**, 2755; vgl. B. **18**, 3261, und Benzolderivate):



Cyanursäure — Cyanursäureäther — Isocyanursäureäther.

Ausser der Cyanursäure und dem Cyamelid (S. 263) existiren noch andere *Polymere* der Cyansäure (vergl. z. B. J. pr. Chem. **32**, 461).

Ferner sind in der aromatischen Reihe Abkömmlinge einer **Diisocyansäure,** $(CO)_2.(NH)_2$, bekannt (B. **18**, 764).

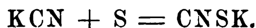
D. Sulfocyansäure und Derivate.

Sulfocyansäure, *Thiocyansäure*, CN.SH, entsteht aus ihrem Quecksilbersalz durch Zerlegung mit Chlorwasserstoff. Sie bildet eine gelbliche, stechend riechende Flüssigkeit, welche nur in verdünnter wässeriger Lösung, wasserfrei nur in einer Kältemischung beständig ist und sich bei gewöhnlicher Temperatur polymerisirt zu einem gelben amorphen Körper. In concentrirter wässeriger Lösung zersetzt sie sich unter Bildung von

Persulfocyansäure, $C_2N_2S_3H_2$ (gelbe Krystalle).

Sulfocyankalium, *Rhodankalium*, *Thiocyankalium*, CNSK. — So wie das Cyankalium sich mit Sauerstoff zu cyansaurem Kali vereinigt, so tritt es auch leicht mit Schwefel zu Sulfocyankalium

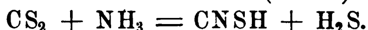
zusammen, sowohl beim Zusammenschmelzen mit Schwefel wie auch schon beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung mit gelbem Schwefelammonium:



$$KCN + S = CNSK.$$

Man stellt es dar durch Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Pottasche und Schwefel. Es bildet lange, farblose, zerfliessliche Prismen, die sich in Wasser sehr leicht (unter Kälteerzeugung) und auch in heissem Alkohol leicht lösen.

Sulfocyanammonium, *Rhodanammonium*, $CNS(NH_4)$. Entsteht durch Erwärmen eines Gemisches von Schwefelkohlenstoff, concentrirtem Ammoniak und Alkohol (*Millon*):



$$CS_2 + NH_3 = CNSH + H_2S.$$

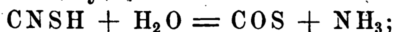
Als Zwischenproducte entstehen dithiocarbaminsaures und trithiocarbonsaures Ammoniak (s. S. 279).

Farblose, zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Tafeln. Geht beim Erhitzen auf 130 bis 140^0 theilweise in den isomeren Sulfoharnstoff über (Analogie mit cyansaurem Ammoniak).

Fällt aus Silbersalzen **sulfocyansaures Silber** (weiss), und wird daher zum Titriren des Silbers benutzt (Indicator: Ferrisulfat). Giebt mit Eisenoxydsalzen eine dunkel blutrothe Färbung von **Kaliumferrisulfocyanat,** $Fe_2(CNS)_6 + 9\,KCNS + 4\,H_2O$. (Höchst empfindlich.)

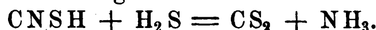
Das **Mercurorhodanat,** $Hg_2(CNS)_2$, ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Verbrennen sein Volumen stark vergrössert (Pharaoschlangen). Das **Aluminiumsalz** findet beim Alizarinrothdruck Verwendung.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Sulfocyanate unter Bildung von Kohlenoxysulfid:



$$CNSH + H_2O = COS + NH_3;$$

Schwefelwasserstoff zerlegt in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak:



$$CNSH + H_2S = CS_2 + NH_3.$$

Als Sulfanhydrid der Sulfocyansäure ist zu betrachten das **Cyansulfid,** $(CN)_2S$, welches aus Jodcyan und sulfocyansaurem Silber entsteht und farblose, leicht lösliche Tafeln von scharfem Geruch bildet.

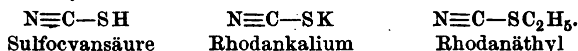
Wie von der Cyansäure leiten sich von der Sulfocyansäure durch Austausch des Wasserstoffs gegen Alkoholradicale zwei *isomere* Classen von *Alkoholderivaten* ab.

I. Durch Eintritt von Alkoholradicalen an die Stelle des Wasserstoffs der Sulfocyansäure entstehen die *Ester* derselben.

Sulfocyanäthyl, *Rhodanäthyl*, $CN.SC_2H_5$, wird 1) durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit Rhodankalium, oder 2) durch Einwirkung von Chlorcyan auf Mercaptide gewonnen. Es bildet eine farblose, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, lauchartigem, stechendem Geruch und dem S.-P. 142°. Durch alkoholisches Kali ist es in normaler Weise verseifbar unter Rückbildung von Rhodankalium; bei anderen Umsetzungen bleibt jedoch das Alkoholradical mit Schwefel vereinigt.

So wirkt Wasserstoff in statu nascendi ein unter Bildung von Mercaptan, und kochende Salpetersäure oxydirt zu Aethylsulfosäure.

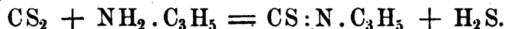
Aus der Bildungsweise 2) und den Reactionen der Sulfocyanester geht hervor, dass der Schwefel in ihnen an das Alkoholradical gebunden ist. In den Salzen ist er mithin an das betreffende Metall gebunden, in der freien Säure an Wasserstoff. Hieraus folgen die *Constitutionsformeln:*



Sulfocyansäureallylester, $CN.SC_3H_5$. Farblose Flüssigkeit von lauchartigem Geruch. S.-P. 161°. Verwandelt sich beim Destilliren in das isomere Senföl (s. u.).

II. Isomer mit den Sulfocyansäureestern sind die *Senföle.*

Allylsenföl (*gewöhnliches Senföl*), $CS:N.C_3H_5$. Wird aus dem Samen des schwarzen Senfes (Sinapis niger) durch Destillation mit Wasser dargestellt. Es bildet eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von stechendem Geruch, die auf der Haut Blasen zieht. S.-P. 151°. Es entsteht bei der Destillation des Allylsulfocyanats aus diesem durch Umlagerung. Ferner erhält man es durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das entsprechende primäre Amin, das Allylamin, nach der empirischen Gleichung:



$$CS_2 + NH_2.C_3H_5 = CS:N.C_3H_5 + H_2S.$$

Die Reaction erfolgt nicht direct im Sinne dieser Gleichung, vielmehr entsteht zunächst das Allylaminsalz der Allyldithiocarbaminsäure, welches durch Destillation mit Quecksilberchlorid in Senföl übergeht (siehe Dithiocarbaminsäure, S. 279).

Dem Allylsenföl sind sehr ähnlich **Aethylsenföl,** $C_2H_5N.CS$ (S.-P. 134°). **Methylsenföl,** CH_3NCS (fest, Sm.-P. 34°, S.-P. 119°), **n-Propylsenföl,** S.-P. 153° etc., welche man in analoger Weise erhält.

Die Senföle entstehen auch durch Destillation alkylirter Thioharnstoffe (S. 280) mit syrupdicker Phosphorsäure (*Hofmann*, B. **15**, 985) oder mit concentrirter Salzsäure.

Bei der Verseifung zerfallen die Senföle unter Rückbildung des primären Amins, aus dem sie dargestellt werden:



$$CS.NC_3H_5 + 2H_2O = NH_2.C_3H_5 + H_2S + CO_2.$$

Mit den Thioharnstoffen (S. 280) hängen sie durch verschiedene Reactionen zusammen, desgleichen mit den Cyansäureäthern, da in diesen Sauerstoff gegen Schwefel, in ihnen umgekehrt Schwefel gegen Sauerstoff ersetzt werden kann.

Die *Constitution* der Senföle folgt aus ihren Beziehungen zu den primären Aminen; wie in diesen, so ist auch in ihnen das Alkyl an Stickstoff gebunden; mithin ist die Constitutionsformel des Methylsenföls $S{=}C{=}N{-}CH_3$ etc. Den Senfölen liegt also eine für sich unbekannte Isosulfocyansäure, $SC{=}NH$, zu Grunde.

Polymer: **Sulfocyanursäure**, $(C_3N_3)(SH)_3$. Gelbes Pulver, als Säure dreibasisch; das primäre Natriumsalz krystallisirt schön. Bildet sich bei der Einwirkung von Cyanurchlorid auf Schwefelnatrium, woraus ihre Constitution folgt. Ihr **Trimethylester** entsteht durch Polymerisation des Sulfocyanmethyls beim Erhitzen auf 180°, neben Methylsenföl (Umlagerung). (*A. W. Hofmann*, B. **18**, 2196; *Klason*, B. **19**, Ref. 136.)

E. Cyanamid und Derivate.

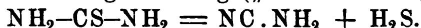
Cyanamid, $CN.NH_2$ (*Bineau*). Das Cyanamid bildet sich:

1. Durch Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Ammoniak:



$$CNCl + 2NH_3 = CN.NH_2 + NH_4Cl.$$

2. Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Sulfoharnstoff in wässeriger Lösung („Entschwefelung"):



$$NH_2{-}CS{-}NH_2 = NC.NH_2 + H_2S.$$

Es ist eine farblose, krystallinische, zerfliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse, vom Sm.-P. 40°. Es verwandelt sich beim Erhitzen auf 150° unter explosionsartigem Aufkochen in das polymere Dicyandiamid (s. f. S.), desgleichen beim Eindampfen der Lösung oder beim Aufbewahren.

Bei Einwirkung verdünnter Säuren fixirt es die Elemente des Wassers unter Bildung von Harnstoff $[CN(NH_2) + H_2O = CO(NH_2)_2]$, und in analoger Weise vereinigt es sich mit Schwefelwasserstoff (wieder) zu Sulfoharnstoff. Beim Erhitzen mit Ammoniaksalzen liefert es Guanidinsalze (S. 281).

Das Cyanamid verhält sich wie eine schwache Base, es bildet krystallinische, leicht zersetzliche Salze; gleichzeitig aber auch wie eine schwache Säure: so giebt es ein Natriumsalz,

CN.NHNa, ein Blei-, ein Silbersalz etc. Letzteres hat die Formel CN_2Ag_2 und bildet ein gelbes Pulver.

Auch vom Cyanamid leiten sich zwei *isomere* Arten von *Alkoholderivaten* ab, indem Wasserstoff gegen Alkyl ersetzt wird.

I. **Methyl-, Aethyl-cyanamid** entstehen z. B. aus Monomethyl- etc. -sulfoharnstoff. **Diäthycyanamid,** $CN_2(C_2H_5)_2$, wird durch Behandlung von Cyanamidsilber mit Jodäthyl erhalten. Durch Säuren wird es zu Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin verseift; es besitzt daher die unsymmetrische *Constitution* $N{\equiv}C{-}N(C_2H_5)_2$; hieraus folgt für das Cyanamid mit grosser Wahrscheinlichkeit die dem Namen entsprechende Formel $N{\equiv}C{-}NH_2$.

II. Andere Cyanamidderivate (zumal in der aromatischen Reihe bekannt) leiten sich von einem hypothetischen Isomeren des Cyanamids, $NH{=}C{=}NH$, dem *Carbodiimid*, ab, z. B. **Diphenylcarbodiimid,** $CN_2(C_6H_5)_2$. Sie werden gleichfalls durch Kochen mit Säuren in Kohlensäure und Amin gespalten.

Polymere. **Dicyandiamid,** *Param*, $C_2N_4H_4$ (s. v. S.), krystallisirt in schönen flachen Nadeln oder Prismen, und hat wahrscheinlich die Constitution $N{\equiv}C{-}NH{-}C{<}^{NH}_{NH_2}$ (B. 19, 440). Bei stärkerem Erhitzen bildet es wie das Cyanamid **Melam,** $C_6H_9N_{11}$, ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches auch durch stärkeres Erhitzen von Sulfocyanammonium entsteht und durch Behandlung mit Schwefelsäure in Melamin übergeht.

Melamin, *Cyanuramid*, $C_3N_6H_6$ (*Liebig* 1838), bildet glänzende, rhombische, in Alkohol und Aether unlösliche Octaëder. Es besitzt basische Eigenschaften. Durch Kochen mit Säuren wird successive Amid gegen Hydroxyl ersetzt unter Bildung von **Ammelin,** $(CN)_3(NH_2)_2OH$, **Ammelid,** $(CN)_3(NH_2)(OH)_2$, und schliesslich Cyanursäure, $(CN)_3(OH)_3$. Das Melamin hat daher die Constitution $(CN)_3(NH_2)_3$.

Das **Melam** ist ein Imid des Melamins, entsprechend der Formel $[(CN)_3(NH_2)_2]_2NH$, und geht durch Ammoniak in Melamin über (*Rathke*, *Smolka*).

Auch von ihm leiten sich wieder Alkoholderivate durch Eintritt von Alkyl an Stelle von Wasserstoff ab: *alkylirte Melamine;* und zu diesen existirt wieder eine isomere Classe von Verbindungen, welche das hypothetische **„Isomelamin"**, $[C(NH)]_3(NH)_3$, zur Stammsubstanz haben. Hierhin gehören die Polymerisationsproducte der Alkyl-Cyanamide.

Näheres: *A. W. Hofmann*, B. 18, 2755, 3217; *Rathke*, B. 20, 1056.

F. Anhang. Zur Theorie der Isomerien in der Cyangruppe.

Wie dargelegt, leiten sich von der Blausäure, der Cyansäure, der Sulfocyansäure und dem Cyanamid, sowie von den bezüglichen

Polymeren jedesmal zwei Classen isomerer Alkoholderivate ab, die sich durch ihre Spaltungsproducte scharf unterscheiden. Dieselben entsprechen eigentlich je zwei isomeren Muttersubstanzen („*Normale*“ und „*Pseudo*“-*Form, Ad. Baeyer*), von denen aber stets nur eine in freier Form bekannt ist. Es ist dies die normale Verbindung (s. *Hofmann* l. c., vgl. hierzu *Klason*, B. **20**, R. 317). Man kann das Fehlen der isomeren Formen dadurch erklären, dass man annimmt, dass sie einen labilen Gleichgewichtszustand der Atome repräsentiren, und bei Versuchen zur Darstellung daher gleich sich in die andere, stabile, Form umlagern. Durch Ersetzung des Wasserstoffs gegen Alkyl werden meist beide Arten der Atomgruppirung existenzfähig, wenngleich auch da noch ein Unterschied in der Stabilität beobachtet wird, insofern als die normalen Verbindungen sich verschiedentlich sehr leicht in die Isoverbindungen (Pseudoverbindungen) umwandeln. Demgemäss erhält man aus cyansaurem Kali direct statt des normalen den Iso-Cyansäureäther; Sulfocyanallyl lagert sich leicht in Allylsenföl um, statt Cyanursäure- werden für gewöhnlich Isocyanursäureäther erhalten u. s. f.

Man kann auch annehmen, dass den Muttersubstanzen beide Constitutionsformeln zukommen, d. h. dass ihre Atome durch Wanderung eines Wasserstoffatoms oft die eine, oft die andere Bindungsform annehmen, so dass jene bald nach der einen, bald nach der anderen Form reagiren („*Tautomerie*“; s. S. 25; *Butlerow*, A. **189**, 76; vergl. *Laar*, B. **18**, 648; **19**, 730; *Bamberger*, B. **23**, 1856).

Verbindungen, für welche Derartiges gilt, sind ausser den obigen insbesondere: Sulfoharnstoff, $CS(NH_2)_2$ und $C(NH)\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SH}$; Amide einbasischer Säuren (s. S. 189) und deren Thiamide, $R—CS.NH_2$ und $R—C(NH)SH$; Acetessigester (s. S. 232); Phloroglucin; Isatin (s. d.); Carbostyril (s. d.) u. A.

Die eine der betr. Formeln ist stets durch blosse Wanderung eines Wasserstoffatoms in die andere umwandelbar: „Wasserstoffisomere“. Nachgewiesen ist, dass manche jener Substanzen sowohl nach der einen wie nach der anderen dieser Formeln reagiren. Tritt bei solchen „tautomeren“ Substanzen der „Bindungswechsel“ ein, so spricht man von „*Desmotropie*“ (*Hantzsch* und *Herrmann*, B. **20**, 2801; **21**, 1754; *Baeyer*, A. **245**, 189; *Förster*, B. **21**, 1857). Desmotropie kann nicht eintreten, wenn kein wanderungsfähiges Wasserstoffatom mehr vorhanden ist [vgl. B. 23, 1856].

XIII. Kohlensäurederivate.

Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure, da sie zwei Reihen von Salzen bildet, z. B. Na_2CO_3 und $NaHCO_3$. Das den Salzen zu Grunde liegende Hydrat, CO_3H_2, gleich $O{=}C{<}^{OH}_{OH}$, ist unbekannt, dürfte aber in der wässerigen Lösung der Säure anzunehmen sein.

Ihrer empirischen Formel nach erscheint die Kohlensäure als niedrigste Oxysäure, $C_nH_{2n}O_3$, also der Glycolsäure homolog, und kann daher auch als Oxyameisensäure bezeichnet werden. Ihre zweibasische Natur erklärt sich daraus, dass die Carbonylgruppe ihren acidificirenden Charakter gleichmässig über beide Hydroxyde erstreckt. Da letztere an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, so ist auch die Nichtexistenz des freien Hydrats nach S. 139 etc. leicht verständlich.

Die Salze der Kohlensäure, desgleichen einige ihrer Derivate, wie der Schwefelkohlenstoff und das Kohlenstoffoxysulfid, werden schon in der anorganischen Chemie betrachtet. Dagegen sind hier zu besprechen die Ester, Chloride und Amide der Kohlensäure, von denen, wie bei allen zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, je zwei Arten existiren, saure und neutrale. Die letzteren sind jenen der Oxalsäure oder Bernsteinsäure sehr ähnlich und beständig, die ersteren hingegen in freier Form höchst unbeständig und fast nur in Salzen bekannt. Auch gemischte Derivate sind vielfach dargestellt, z. B. Carbaminsäureäthylester, $CO(NH_2)(OC_2H_5)$, analog Oxamäthan (S. 239).

Uebersicht:

Neutrale Derivate	$CO(OC_2H_5)_2$ Kohlensäure-äthylester	$COCl_2$ Chlorkohlenoxyd	$CO(NH_2)_2$ Harnstoff
Saure Derivate	$CO(OC_2H_5).OH$ Aethylkohlensäure	$CO(Cl)(OH)$ Chlorkohlensäure	$CO(NH_2)(OH)$ Carbaminsäure
Gemischte Derivate		$CO(Cl)(OC_2H_5)$ Chlorkohlensäureäthyläther	$CO(NH_2)(OC_2H_5)$ Urethan

Die *Bildungsweisen* dieser Verbindungen sind meist völlig analog denjenigen der entsprechenden Derivate der einbasischen Säuren und der Oxalsäure.

A. Ester der Kohlensäure.

Kohlensäureäthylester, $CO(OC_2H_5)_2$. *Bildung*:

1. Durch Einwirkung von Aethyljodid auf Silbercarbonat.
2. Durch Einwirkung von Alkohol auf Chlorkohlensäureäther (also indirect aus Chlorkohlenoxyd und Alkohol, s. f. S.):



$$CO(OC_2H_5)Cl + C_2H_5.OH = CO(OC_2H_5)_2 + HCl.$$

Kohlensäureäthylester bildet eine neutrale, bei 126° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche leichter als Wasser und darin unlöslich ist.

Analoge **Methyl-, Propyl-** etc. **-ester** existiren, desgleichen Ester, welche zwei verschiedene Alkoholradicale enthalten. Die Reihenfolge des Eintritts derselben ist gleichgültig (Beweis der Gleichwerthigkeit der beiden Hydroxyle).

Aethylkohlensäure, $CO(OC_2H_5)(OH)$. Entspricht völlig der Aethylschwefelsäure, ist aber weit unbeständiger und daher nur in Salzen bekannt.

Das **äthylkohlensaure Kali,** $CO(OC_2H_5)(OK)$, entsteht durch Einleiten von Kohlensäure in alkoholische Kaliumäthylatlösung: $CO_2 + KOC_2H_5 = CO_3(C_2H_5)K$. Perlmutterglänzende Blättchen, welche schon durch Wasser in Kaliumcarbonat und Alkohol gespalten werden.

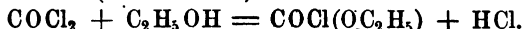
B. Chloride der Kohlensäure.

Kohlenstoffoxychlorid, *Chlorkohlenoxyd*, *Phosgen*, $COCl_2$ (*Davy*). Analog dem Succinylchlorid, oder Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2. Entsteht durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd mit Chlor im Sonnenlichte etc., ferner durch Oxydation von Chloroform mit Chromsäure. Farbloses Gas, unter + 8° flüssig, von äusserst heftigem, erstickendem Geruch. In Benzol löslich. Zersetzt sich als Säurechlorid mit Wasser zu Kohlensäure und Salzsäure.

Führt Säurehydrate unter Wasserabspaltung in ihre Anhydride über. Verwandelt Aldehyd in Aethylidenchlorid. Dient zur Darstellung von Farbstoffen. Giebt mit secundären Fettaminen Harnstoffe, mit secundären, aromatischen Aminen Carbaminchloride (B. 20, 783).

Chlorkohlensäure, $COCl(OH)$, das saure Chlorid der Kohlensäure, analog Chloroxalsäure (Tab. S. 237), besitzt zu grosse Tendenz zum Zerfall in Kohlensäure und Salzsäure, als dass sie frei oder in Salzen bestehen könnte. Hingegen bildet sie als einbasische Säure Ester, z. B. den **Chlorkohlensäureäthylester,** *Chlorameisensäureester*, $CO(Cl)(OC_2H_5)$, gleich $Cl{-}CO.OC_2H_5$,

welcher durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf absoluten Alkohol entsteht (*Dumas* 1833):



$$COCl_2 + C_2H_5OH = COCl(OC_2H_5) + HCl.$$

Flüchtige, heftig riechende Flüssigkeit vom S.-P. 94°. Es reagirt ganz als Säurechlorid und wird als solches schon durch Wasser zersetzt. Es ist daher vortrefflich geeignet, um die Carboxylgruppe synthetisch in viele Verbindungen einzuführen.

Die **Chlorkohlensäuremethyl-** etc. **-ester** sind sehr ähnlich.

C. Amide der Kohlensäure.

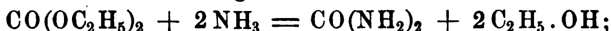
Das neutrale Amid der Kohlensäure ist der Harnstoff oder das Carbamid, das saure Amid (Aminsäure) die Carbaminsäure.

Als Imid der Kohlensäure erscheint die (nur in Derivaten bekannte) Imidokohlensäure, $C(NH)\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$ (*Sandmeyer*, B. **19**, 862); ferner die hypothetische Nebenform der Cyansäure, CO : NH (s. Tab. S. 254); als Diimid diejenige des Cyanamids, $C(NH)_2$, während man die Cyansäure als halbseitiges Nitril und das Cyanamid als Amid dieses Nitrils aufzufassen hat (s. das.). Das Amidin (s. S. 192) der Kohlensäure ist das Guanidin.

Das „*Orthoamid*" der Kohlensäure, $C(NH_2)_4$, ist seither unbekannt, statt seiner entsteht Guanidin.

Die *Bildung* des Harnstoffs und der Carbaminsäure ist völlig analog derjenigen der Säureamide im Allgemeinen:

1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäureester:

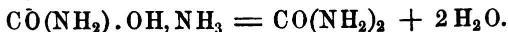


$$CO(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2C_2H_5.OH;$$



$$CO(OC_2H_5)_2 + NH_3 = CO(OC_2H_5)NH_2 + C_2H_5.OH.$$

2. Durch Abspaltung von Wasser aus (kohlensaurem oder) carbaminsaurem Ammoniak. Kohlensäure und Ammoniak vereinigen sich in trockener Form direct zu carbaminsaurem Ammoniak (sogenanntem wasserfreiem kohlensaurem Ammoniak), $CO(NH_2).OH, NH_3$. Dies geht durch Erhitzen auf 135° oder durch den Einfluss eines electrischen Wechselstroms in Harnstoff über:

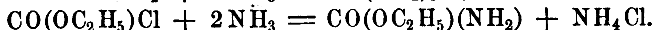


$$CO(NH_2).OH,NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2H_2O.$$

3. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Kohlensäurechloride:



$$COCl_2 + 4NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2NH_4Cl;$$



$$CO(OC_2H_5)Cl + 2NH_3 = CO(OC_2H_5)(NH_2) + NH_4Cl.$$

Carbaminsäure, $CO(NH_2)OH$. Das carbaminsaure Ammoniak (s. v. S.), eine weisse Masse, dissociirt schon bei 60⁰ in Ammoniak und Kohlensäure. Seine wässerige Lösung fällt Chlorcalciumlösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht, da Calciumcarbamat wasserlöslich ist; erhitzt man indess, so tritt Verseifung in Kohlensäure und Ammoniak ein, und Calciumcarbonat fällt nieder. — Der Aethylester der Carbaminsäure ist das

Urethan, $CO(NH_2)(OC_2H_5)$. Bildung nach (3.) (*Dumas* 1833). Entsteht auch durch directe Vereinigung von Cyansäure mit Alkohol. Grosse Tafeln, Sm.-P. 47 bis 50⁰, siedet unzersetzt. In Wasser etc. leicht löslich. Wirkt schlaferregend. Ein Wasserstoffatom ist gegen Natrium austauschbar. Urethan kann an Stelle von Cyansäure zu gewissen synthetischen Reactionen verwendet werden (B. **23**, 1856).

Analoge **Carbaminsäure-methyl-** etc. **-ester** sind bekannt. Sie werden alle durch Alkalien leicht verseift und gehen beim Erhitzen mit Ammoniak in Harnstoff über.

Carbaminchlorid, $CO(NH_2)Cl$, entsteht aus Cyansäure und Salzsäure (*Wöhler*, A. **45**, 357), ferner aus Phosgen und Salmiak bei 400⁰ (Ann. **244**, 29). Es bildet eine farblose Flüssigkeit oder lange Nadeln vom Sm.-P. 50⁰ und S.-P. 61 bis 62⁰, von stechendem Geruch. Es reagirt heftig mit Wasser, bildet mit Alkoholen Urethane und dient zur Synthese aromatischer Säuren.

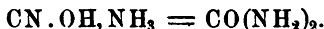
Aethylcarbaminsäureäthylester, $CO(NH.C_2H_5)(OC_2H_5)$ (*Aethylurethan*), flüssig, S.-P. 175⁰, entsteht z. B. durch Erhitzen von Cyansäureäther mit Alkohol auf 100⁰ (directe Vereinigung).

Imidodicarbonsäurediäthyläther, $NH(CO_2C_2H_5)_2$, ist das dem Urethan als Amid entsprechende Imid (vgl. Diacetamid). Es entsteht aus der Natriumverbindung des Urethans durch Chlorkohlensäureester. Weisse Krystalle, Sm.-P. 50⁰. Durch einfache Amidbildung (Austausch von OC_2H_5 gegen NH_2) leitet sich daraus der Allophansäureester, durch zweimalige Amidbildung das Biuret ab.

Harnstoff, *Carbamid*, $CO(NH_2)_2$. Im Harn aufgefunden 1773. Ist enthalten im Harn der Säugethiere, Vögel und einiger Reptilien, sowie in einigen anderen thierischen Flüssigkeiten.

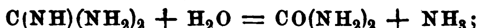
Der erwachsene Mensch producirt täglich etwa 30 g. Harnstoff ist das Endproduct der oxydativen Spaltung der stickstoffhaltigen Verbindungen im Organismus.

Bildung. Aus Kohlensäureäthyläther, Carbaminsäure und Phosgen, s. v. S. *Synthetisch entsteht er aus cyansaurem Ammoniak durch Umlagerung* beim Erwärmen oder Aufbewahren der wässerigen Lösung (*Wöhler* 1828, s. S. 1 und 263):



$$CN.OH, NH_3 = CO(NH_2)_2.$$

Entsteht ferner aus Cyanamid und Wasser (S. 268); aus Thioharnstoff durch Kaliumpermanganat (S. 280); durch partielle Verseifung von Guanidin (S. 281):

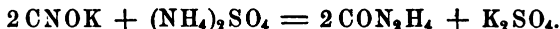


$$C(NH)(NH_2)_2 + H_2O = CO(NH_2)_2 + NH_3;$$

durch Erhitzen von Oxamid mit Quecksilberoxyd, durch Spaltung von Kreatin (S. 281) mit Alkali, durch Oxydation von Harnsäure etc.

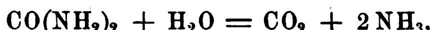
Darstellung. 1. Aus Harn durch Eindampfen, Zusatz von Salpetersäure und Zerlegen des abgeschiedenen und gereinigten salpetersauren Harnstoffs mit Baryumcarbonat.

2. Aus Kaliumcyanat und somit aus Ferrocyankalium durch Erwärmen der Lösung mit Ammonsulfat:



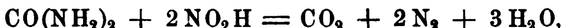
$$2CNOK + (NH_4)_2SO_4 = 2CON_2H_4 + K_2SO_4.$$

Harnstoff bildet lange rhombische Prismen oder Nadeln von kühlendem Geschmack, in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, nicht aber in Aether löslich. Sm.-P. 132°; bei stärkerem Erhitzen entstehen Ammoniak, Cyanursäure, Biuret (S. 277) und Ammelid (S. 269). Als Säureamid wird Harnstoff durch Kochen mit Alkalien oder Säuren oder Ueberhitzen mit Wasser verseift:



$$CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2NH_3,$$

und durch salpetrige Säure in Kohlensäure und Stickstoff übergeführt:



$$CO(NH_2)_2 + 2NO_2H = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O,$$

desgleichen durch Natriumhypochlorit oder -bromit (*Davy*, *Knop*).

Auf der Messung des gebildeten Stickstoffs beruht die *Hüfner*'sche Harnstoffbestimmung (s. J. pr. Ch. (2) 3, 1).

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° verwandelt sich der Harnstoff wieder in Cyansäure (Kalisalz) und Ammoniak.

Der basische Charakter des Ammoniaks ist im Harnstoff durch den Einfluss des (negativen) Carbonyls erheblich geschwächt.

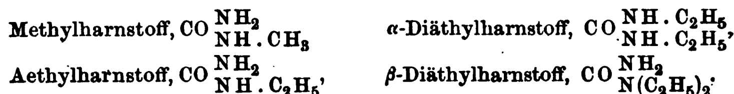
Unter den Salzen des Harnstoffs mit Säuren sind zu erwähnen:

Harnstoffnitrat, CON_2H_4, HNO_3, glänzende weisse Blätter, in Wasser leicht, in Salpetersäure schwer löslich; ferner das **salzsaure, oxalsaure** und **phosphorsaure Salz.** — Wie das Acetamid bildet Harnstoff aber auch mit Basen Salze, besonders mit Quecksilberoxyd (z. B. $CON_2H_4 + 2HgO$); endlich liefert er mit Salzen krystallisirende Verbindungen, z. B. **Harnstoff-Chlornatrium,** $CON_2H_4 + NaCl + H_2O$ (glänzende Prismen), **Harnstoff-Silbernitrat,** $CON_2H_4 + AgNO_3$ (rhombische Prismen), **Harnstoff-Quecksilberchlorid** u. s. f. Der in einer neutralen wässerigen Harnstofflösung durch Mercurinitrat entstehende Niederschlag hat die Formel

$2\,CON_2H_4 + Hg(NO_3)_2 + 3\,HgO$. Auf seiner Bildung beruht *Liebig's* Methode der Harnstofftitration (s. *Pflüger* u. *Bohland*, Arch. f. Phys. **38**, 575).

Isomer mit Harnstoff ist das Amidoxim Isuret (S. 193).

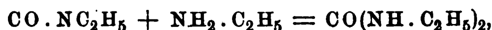
Alkylirte Harnstoffe entstehen durch Austausch der Amidwasserstoffatome gegen Alkoholradicale.



Methylharnstoff, $CO\begin{matrix}NH_2\\NH\,.\,CH_3\end{matrix}$ α-Diäthylharnstoff, $CO\begin{matrix}NH\,.\,C_2H_5\\NH\,.\,C_2H_5\end{matrix}$,

Aethylharnstoff, $CO\begin{matrix}NH_2\\NH\,.\,C_2H_5\end{matrix}$, β-Diäthylharnstoff, $CO\begin{matrix}NH_2\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}$.

Man erhält sie nach dem Vorbilde der *Wöhler*'schen Harnstoffsynthese durch Vereinigung von Cyansäure mit Aminen, oder von Cyansäureäthern mit Ammoniak oder Aminen, z. B.:



$$CO\,.\,NC_2H_5 + NH_2\,.\,C_2H_5 = CO(NH\,.\,C_2H_5)_2,$$

ferner aus Aminen und Phosgen.

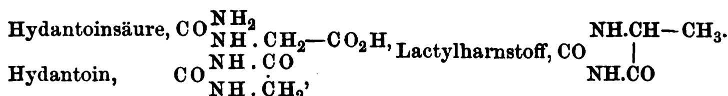
Sie sind dem Harnstoff zum Theil sehr ähnlich, zum Theil aber flüssig und unzersetzt flüchtig. Ihre *Constitution* ergiebt sich aus der Natur der bei der Verseifung entstehenden Producte, unter Berücksichtigung der S. 111 besprochenen Gesetzmässigkeit, dass an Stickstoff gebundene Alkoholradicale durch verseifende Mittel von diesem nicht abgespalten werden.

Hydrazinderivate des Harnstoffs s. S. 128.

Säurederivate. Treten in den Harnstoff Säureradicale ein, so resultiren seine Säurederivate oder „*Ureïde*". Dieselben entstehen durch Einwirkung von Säurechloriden oder -anhydriden auf Harnstoff, oder auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch von Harnstoff und der Säure. Sie correspondiren in ihren Eigenschaften dem Diacetamid (S. 186). Hierhin gehören:

Acetylharnstoff, $CON_2H_3(C_2H_3O)$, Allophansäure, $CO(NH_2)(NH\,.\,CO_2H)$.

Auch zweiwerthige einbasische Säuren bilden Ureïde, und zwar sowohl in ihrer Eigenschaft als Alkohole, wie als Alkohole und Säuren gleichzeitig:



Hydantoinsäure, $CO\begin{matrix}NH_2\\NH\,.\,CH_2{-}CO_2H\end{matrix}$, Lactylharnstoff, $CO\begin{matrix}NH.CH{-}CH_3\\|\\NH.CO\end{matrix}$.

Hydantoin, $CO\begin{matrix}NH\,.\,CO\\NH\,.\,\dot{C}H_2\end{matrix}$,

Das **Hydantoin,** *Glycolylharnstoff*, $C_3H_4N_2O_2$ (Nadeln, neutral), wie die **Hydantoinsäure,** *Glycolursäure*, $C_3H_6N_2O_3$ (Prismen), sind Derivate der Glycolsäure; ersteres geht durch partielle Verseifung in Hydantoinsäure über; durch weitere Verseifung tritt Spaltung in Kohlensäure, Ammoniak und Glycocoll ein. Sie bilden sich aus ge-

wissen Harnsäurederivaten (Allantoin) durch Jodwasserstoff, und auch synthetisch; z. B. Hydantoinsäure aus Glycocoll und Cyansäure.

Methylhydantoin, $C_3H_3(CH_3)N_2O_2$, entsteht durch schwache Verseifung des Kreatinins (S. 282, Austausch von NH gegen O).

Ureïde zweibasischer Säuren: s. Harnsäuregruppe, S. 282.

Biuret, $NH<\begin{matrix}CO-NH_2\\CO-NH_2\end{matrix}$, $= C_2H_5N_3O_2$, entsteht beim Erhitzen des Harnstoffs auf 160^0:



$$2\,NH_2.CO.NH_2 = NH_3 + NH(CO.NH_2)_2.$$

Weisse Nadeln ($+ H_2O$), in Wasser oder Alkohol leicht löslich. Die alkalische Lösung giebt mit wenig Kupfersulfat eine schöne violettrothe Färbung („Biuretreaction"). — Das Biuret entsteht auch durch Einwirkung von Ammoniak auf die **Allophansäureester** (S. 273). Letztere entstehen aus Harnstoff und Chlorkohlensäureestern:

$$CO(NH_2)_2 + Cl.CO_2C_2H_5 = CO(NH_2)(NH.CO_2C_2H_5) + HCl,$$

als krystallinische, in Wasser schwer lösliche Verbindungen. Die Allophansäure ist in freier Form unbekannt. Das Biuret kann als Amid derselben betrachtet werden.

D. Schwefelhaltige Abkömmlinge der Kohlensäure.

Zu den meisten beschriebenen Kohlensäurederivaten existiren analoge Verbindungen, in denen der Sauerstoff jener ganz oder theilweise gegen Schwefel ersetzt ist. Sie sind vielfach wieder in freier Form unbeständig, wegen zu leichter Verseifbarkeit zu Kohlensäure oder Kohlenoxysulfid oder Schwefelkohlenstoff, dagegen in Salzen oder wenigstens in Estern bekannt. Letztere sind insofern oft keine wirklichen Ester, als diejenigen, die ein Alkoholradical an Schwefel gebunden enthalten, bei der stets leicht erfolgenden Verseifung nicht die entsprechenden Alkohole, sondern Mercaptane liefern, dem innigen Charakter jener Bindung entsprechend.

Unter diesen Estern existiren zahlreiche *Isomerien.* So kennt man zwei Arten von Mono- wie von Dithiocarbonsäureestern, Isomere der Thio- und Dithiocarbaminsäureester, sowie der alkylirten Sulfoharnstoffe (Imidocarbaminsäurederivate). Von den zu Grunde liegenden Säuren etc. selbst ist nur je eine Form bekannt: Tautomerie, s. S. 270.

Uebersicht über die (zum Theil nur in Derivaten bekannten) Stammsubstanzen:

	Trithiocarbonsäure,	$CS(SH)_2$	CS_2NH_3	Dithiocarbaminsäure,	$CS\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SH}$
CS_2OH_2	Carbonyldithiosäure,	$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{SH}{SH}$	CS_2NH_3	Imidocarbondithios.,	$C(NH)\genfrac{}{}{0pt}{}{SH}{SH}$
CS_2OH_2	Dithiocarbonsäure,	$CS\genfrac{}{}{0pt}{}{SH}{OH}$	$CSONH_3$	Carbaminmonothios.,	$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SH}$
CSO_2H_2	Carbonylmonothiosäure,	$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{SH}{OH}$	$CSONH_3$	Monothiocarbamins.,	$CS\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{OH}$
CSO_2H_2	Monothiocarbonsäure,	$CS\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$	$CSONH_3$	Imidocarbonmonothiosäure	$C(NH)\genfrac{}{}{0pt}{}{SH}{OH}$
	Thiophosgen,	$CSCl_2$	CSN_2H_4	Thiocarbamid,	$CS\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}$
	Thiocarbaminchlorid,	$CS\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{Cl}$	CSN_2H_4	Imidocarbaminthiosäure	$C(NH)\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SH}$

Diese Verbindungen sind dreierlei Art. Die einen enthalten die Gruppe =C=S; die „*Thiocarbon-*" und „*Thiocarbamin-*" verbindungen; die anderen die Gruppe =C=O: die „*Carbonyl-*" und „*Carbamin-*"verbindungen; die dritten die Gruppe =C=NH: die *Imidocarbon-* (*Imidocarbamin-*) -verbindungen. So ist die **Constitution** in obigen Namen stets angedeutet (s. Ann. **211**, 85).

Experimentell ergiebt sie sich aus den Spaltungsproducten der Verbindungen bei der Verseifung. So zerfällt das Methylthiocarbamid, $CS(NH_2)(NH.CH_3)$, in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Methylamin, während der aus Thiocarbamid durch Jodmethyl als Jodid entstehende isomere Imidocarbaminthiosäuremethylester, „Imidocarbaminthiomethyl", $C(NH)(NH_2)(S.CH_3)$, in Kohlensäure, Ammoniak und Methylmercaptan gespalten wird und in freier Form in Cyanamid und Methylmercaptan zerfällt.

Thiophosgen. *Thiocarbonchlorid*, $CSCl_2$. Durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff entsteht zunächst die Verbindung CCl_3—SCl, welche dann mit Zinnchlorür in Thiophosgen übergeführt wird. Letzteres ist eine rothe, leicht bewegliche, stark rauchende Flüssigkeit von süsslichem Geruch, welche die Schleimhäute angreift. Siedepunkt etwa 68 bis 74°. Ist dem Phosgen im chemischen Verhalten sehr ähnlich, aber gegen Wasser viel beständiger; es wird selbst von heissem Wasser nur allmälig zerlegt. Mit Ammoniak bildet es Rhodanammon, nicht Thioharnstoff. Vgl. B. **20**, 2376; **21**, 337.

Geschwefelte Kohlensäuren. Die Trithiocarbonsäure besteht aus den Bestandtheilen von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, so dass der Schwefelkohlenstoff als ihr Sulfanhydrid erscheint. Die zweifach geschwefelten Kohlensäuren erscheinen als $CS_2 + H_2O$ oder $COS + H_2S$, die einfach geschwefelten als

$COS + H_2O$ oder $CO_2 + H_2S$. Demgemäss vereinigt sich CS_2 mit Na_2S zu CS_3Na_2, mit KSC_2H_5 zu $CS(SC_2H_5)SK$, mit KOC_2H_5 (alkoholischer Kalilösung) zu $CS(OC_2H_5)SK$, xanthogensaurem Kali. In ähnlicher Weise verbinden sich Kohlenoxysulfid, COS, und Thiocarbonchlorid, $CSCl_2$, mit Mercaptiden resp. Alkoholaten.

Trithiocarbonsäure, *Sulfokohlensäure*, CS_3H_2, ist ein braunes, in Wasser unlösliches, leicht zersetzliches Oel; ihr

Aethylester, $CS_3(C_2H_5)_2$, eine bei 240° siedende Flüssigkeit.

Xanthogensaures Kali, $CS(OC_2H_5)SK$ (*Zeise*, Bildung s. oben), bildet schöne, in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger lösliche, farblose Nadeln. Mit Kupfersulfat entsteht das Kupferxanthogenat als gelber (daher der Name) unbeständiger Niederschlag. Verwendung: beim Indigodruck.

Mit Chloräthyl entsteht der neutrale Ester $CS(OC_2H_5)(SC_2H_5)$. Die freie **Xanthogensäure,** *Xanthonsäure*, $CS(OC_2H_5)SH$, ist ein in Wasser unlösliches, schon bei 25° in $CS_2 + C_2H_5.OH$ zerfallendes Oel.

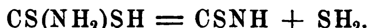
Geschwefelte Carbaminsäuren. Das Ammonsalz der

Dithiocarbaminsäure, $CS(NH_2)SH$, entsteht durch Vereinigung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in alkoholischer Lösung (siehe S. 266):



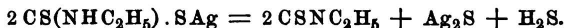
$$CS_2 + 2NH_3 = CS(NH_2)SH, NH_3.$$

Die freie Säure ist ein röthliches Oel, das sich leicht in Rhodanwasserstoff und Schwefelwasserstoff zersetzt:



$$CS(NH_2)SH = CSNH + SH_2.$$

In analoger Weise vereinigt sich Schwefelkohlenstoff mit *primären* Aminen zu den Aminsalzen alkylirter Dithiocarbaminsäuren. So entsteht mit Aethylamin **äthyldithiocarbaminsaures Aethylamin,** $CS(NH.C_2H_5)SH, NH_2C_2H_5$. Werden solche Salze erhitzt, so bilden sie unter Schwefelwasserstoffentwickelung Dialkylthioharnstoffe, z. B. $CS(NHC_2H_5)_2$, Diäthylthioharnstoff; wird ihre Lösung mit Quecksilberchlorid versetzt, so fallen die Quecksilbersalze der Säuren nieder, welche beim Kochen mit Wasser in Quecksilbersulfid und das entsprechende Senföl zerfallen (Darstellung der letzteren, s. S. 267):

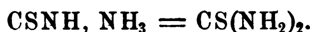


$$2CS(NHC_2H_5).SAg = 2CSNC_2H_5 + Ag_2S + H_2S.$$

Secundäre Amine vermögen auch alkylirte Dithiocarbaminsäuren, die letzteren aber nicht, Senföle zu liefern (S. 267).

Dithiurethan, $CS(NH_2)(S.C_2H_5)$, ist der Aethylester obiger Säure. Als **Thiurethan** bezeichnet man den Ester $CO(NH_2)(S.C_2H_5)$; als **Xanthogenamid** dessen Isomeres, $CS(NH_2)(OC_2H_5)$. **Methylxanthogenamid** ist dann beispielsweise $CS(NH.CH_3)(OC_2H_5)$ etc.

Thiocarbamid, *Sulfoharnstoff*, *Thioharnstoff*, $CS(NH_2)_2$ (*Reynolds*), ist das Analogon des Harnstoffs. Seine *Bildungsweisen* sind denjenigen des letzteren durchaus ähnlich. So entsteht es aus sulfocyansaurem Ammoniak wie Harnstoff aus cyansaurem Ammoniak:



$$CSNH, NH_3 = CS(NH_2)_2.$$

Die Umlagerung tritt aber erst bei höherer Temperatur (130⁰) ein und bleibt unvollständig, da Thiocarbamid beim Schmelzen umgekehrt Sulfocyanammonium zurückbildet (s. S. 266). Entsteht ferner aus Schwefelwasserstoff und Cyanamid:



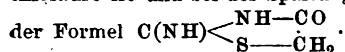
$$CN.NH_2 + SH_2 = CS(NH_2)_2.$$

Thioharnstoff bildet rhombische, sechsseitige Prismen, in unreiner Form lange, seideglänzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, bitter schmecken und neutral reagiren. Schmelzpunkt 172⁰. Leicht verseifbar zu Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Kaltes Kaliumpermanganat führt in Harnstoff über. Quecksilberoxyd entzieht Schwefelwasserstoff unter Cyanamidbildung. Bildet mit Säuren als schwache Base Salze, aber auch als Säure mit Quecksilberoxyd und ähnlichen Basen; vereinigt sich ferner mit Salzen. Einwirkung von Jodmethyl führt zum Imidocarbaminthiomethyl, $C(NH)(NH_2)(S.CH_3)$, s. S. 278 (*Bernthsen* und *Klinger*). Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100⁰ wird er in Rhodanwasserstoff (Rhodankalium) und Ammoniak zurückverwandelt.

Bei einzelnen Reactionen verhält sich Thioharnstoff so, als wenn ihm die tautomere Constitutionsformel einer hypothetischen *Imidocarbaminthiosäure*, $C(NH)(NH_2)(SH)$, zukomme. Letzterer Atomgruppirung entsprechend constituirt sind die durch Einwirkung von Halogenalkyl auf Thioharnstoff entstehenden Verbindungen (s. o. Imidocarbaminthiomethyl).

Auch *normale Alkylthioharnstoffe* sind bekannt, z. B. Methylthioharnstoff (weisse Prismen). Manche derselben zerfallen mit Salzsäure oder Phosphorsäure in Amin und Senföl (S. 267).

Ferner kennt man Säurederivate des Thioharnstoffs, wie **Acetylthioharnstoff.** Hierhin gehört z. B. das synthetisch darstellbare **Sulfhydantoin,** welches aber dem S. 276 besprochenen Hydantoin nur unvollkommen analog ist, da es ein Derivat der Imidocarbaminthiosäure ist und bei der Spaltung Thioglycolsäure liefert, entsprechend der Formel



$$C(NH) < \begin{matrix} NH - CO \\ S - CH_2 \end{matrix}.$$

E. Amidine der Kohlensäure.

Guanidin, CH_5N_3, $= C(NH)(NH_2)_2$ (*Strecker* 1861). Kann auch als Imidoharnstoff (Imidocarbamid) bezeichnet werden:



$O{=}C{=}(NH_2)_2$, Harnstoff; $(NH){=}C{=}(NH_2)_2$, Guanidin.

Bildung. Aus Guanin (s. S. 287) durch Oxydation; aus Cyanamid durch Erhitzen mit Jodammonium:



$$CN.NH_2 + NH_4J = CN_3H_5, HJ,$$

daher aus Jodcyan und Ammoniak. *Darstellung* aus Sulfoharnstoff durch Erhitzen mit Sulfocyanammonium auf 180 bis 190°:

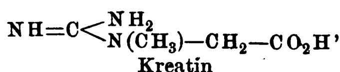
$$CS.(NH_2)_2 + NH_3, CNSH = C(NH)(NH_2)_2, CNSH + H_2S,$$

daher beim Erhitzen von Sulfocyanammonium für sich auf diese Temperatur (*Volhard*).

Guanidin ist eine sehr starke, in Wasser und Alkohol leicht lösliche krystallisirbare Base, welche an der Luft zerfliesst und Kohlensäure absorbirt, und sich mit einem Aequivalent Säuren zu Salzen verbindet. Besonders schön krystallisirt das **Guanidincarbonat,** $(CN_3H_5)_2$, H_2CO_3 (quadratische Säulen). — Guanidin ist leicht verseifbar, zunächst zu Harnstoff und Ammoniak, dann zu Kohlensäure und Ammoniak.

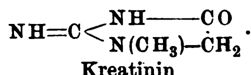
Zahlreiche alkylirte Guanidine sind dargestellt worden (aus Cyanamid und Aminen etc.). Dieselben zerfallen beim Erhitzen mit Schwefelwasserstoff unter Rückbildung von Thioharnstoffen und Aminen (s. Amidine, S. 192).

Durch directe Vereinigung von Cyanamid mit Glycocoll entsteht **Glycocyamin,** $C(NH)\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH{-}CH_2{-}CO_2H}$, welches unter Wasserverlust **Glycocyamidin** bilden kann, $C(NH)\genfrac{}{}{0pt}{}{NH{-}CO}{NH{-}CH_2}$. Verwendet man statt des Glycocolls dessen Methylderivat, das *Sarkosin*, so erhält man in analoger Weise synthetisch Kreatin und Kreatinin (*Volhard*):



$$NH{=}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{N(CH_3){-}CH_2{-}CO_2H},$$

Kreatin



$$NH{=}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH{-}{-}{-}CO}{N(CH_3){-}CH_2}.$$

Kreatinin

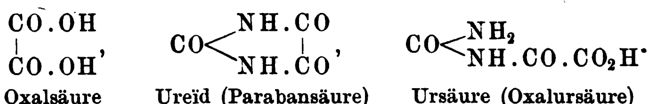
Kreatin, $C_4H_9N_3O_2$ (*Chevreul*), ist namentlich im Muskelsaft enthalten, und aus Fleischextract zu gewinnen (*Liebig*). Glänzende Prismen ($+ H_2O$), neutral, in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol schwer löslich; Geschmack bitter. — Durch Erwärmen mit Säuren verliert es Wasser unter Bildung von

Kreatinin, $C_4H_7N_3O$, welches ein ständiger Bestandtheil des Harns ist und ein charakteristisches Chlorzinkdoppelsalz, $2 C_4H_7N_3O + ZnCl_2$, bildet. Es ist eine starke Base, löst sich in Wasser und Alkohol viel leichter als Kreatin, und wird durch Wasseraufnahme wieder in letzteres übergeführt.

Durch mässige Verseifung entstehen aus Kreatinin Ammoniak und Methylhydantoin, aus Kreatin Harnstoff und Sarkosin.

F. Harnsäuregruppe.

Wie die zweibasischen Säuren: Oxalsäure, Malonsäure, Tartronsäure und Mesoxalsäure mit Ammoniak Amide bilden, so können sie auch mit dem Ammoniakderivat Harnstoff zu amidartigen Verbindungen zusammentreten. Dabei können entweder zwei Molecüle Wasser sich abspalten, so dass kein Carboxyl mehr vorhanden bleibt, oder es wird nur ein Molecül Wasser eliminirt, so dass noch eine Carboxylgruppe dem Molecül verbleibt. Im ersteren Falle entstehen die sogenannten „*Ureïde*", im letzteren die sogenannten „*Ursäuren*"; z. B. aus Oxalsäure die Parabansäure und Oxalursäure:



Oxalsäure — Ureïd (Parabansäure) — Ursäure (Oxalursäure)

Von der Malonsäure leitet sich analog ab die Barbitursäure ($C_4H_4N_2O_3$, Ureïd), von der Tartronsäure die Dialursäure ($C_4H_4N_2O_4$, Ureïd) und von der Mesoxalsäure das Alloxan ($C_4H_2N_2O_4$, Ureïd) und die Alloxansäure ($C_4H_4N_2O_5$, Ursäure). Es sind dies feste, meist schön krystallisirte Verbindungen von normalem Amidcharakter, welche daher durch Verseifung leicht rückwärts in Harnstoff (resp. Kohlensäure und Ammoniak) und die betreffende Säure gespalten werden. Die Ursäuren können als halbverseifte Ureïde betrachtet werden und entstehen auch in diesem Sinne aus letzteren.

Analoge Verbindungen leiten sich auch von den Aldehyd- resp. Alkoholsäuren Glyoxylsäure, $CH(OH)_2{-}CO_2H$, und Glycolsäure, $CH_2(OH){-}CO_2H$, ab, von letzterer das Hydantoin (Ureïd) und die Hydantoinsäure (Ursäure), s. S. 276, von ersterer die Allantursäure, $C_3H_4N_2O_3$; nur zeigen sie ein etwas anderes Verhalten bei der Verseifung (s. daselbst).

Ausser diesen sogenannten *„Monureïden“* existiren auch *„Diureïde“*, d. h. Verbindungen, in deren Zusammensetzung zwei Molecüle Harnstoff eingetreten sind. Es sind das

die Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$, und ihre nahen Verwandten: Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$, Theobromin, $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$, Caffeïn, $C_5H(CH_3)_3N_4O_2$, Hypoxanthin, $C_5H_4N_4O$, und Guanin, $C_5H_5N_5O$; ferner die Purpursänre, $C_8H_5N_5O_6$, das Alloxantin, $C_8H_4N_4O_7$, das Allantoin, $C_4H_6N_4O_3$, und andere Verbindungen.

Vorkommen. Manche Diureïde kommen in der Natur vor. Die Harnsäure ist im Harn der Fleischfresser, dem Guano, den Schlangenexcrementen, in Harnsteinen und Gelenkconcretionen, auch im Blut und Muskelsaft der Carnivoren enthalten; das Xanthin in geringer Menge im Harn, im Blut, in der Leber, in einigen Harnsteinen u. s. f., fast stets in Begleitung von Hypoxanthin; das Guanin im Guano; das Carnin im Fleischextract. Theobromin findet sich in den Cacaobohnen (Theobroma Cacao), Caffeïn in den Kaffeebohnen, dem Thee, dem Paraguaythee (Ilex paraguayensis), in der Guarana (den Früchten von Paullinia sorbilis) u. s. f.

Viele dieser Verbindungen stehen auch unter einander in näherer Beziehung; Hypoxanthin bildet sich aus Harnsäure durch Natriumamalgam, Xanthin aus Guanin durch salpetrige Säure (Austausch von NH gegen O), Theobromin und Caffeïn aus Xanthin durch Methylirung; Hypoxanthin aus Carnin durch Salpetersäure.

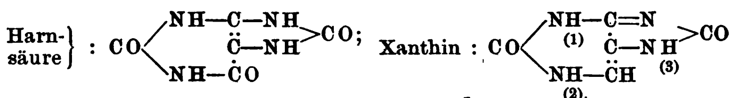
Bildung. Aus den genannten Diureïden entstehen die oben erwähnten Ureïde (oder andere Diureïde), mehrfach neben Harnstoff, durch oxydative Spaltung (resp. Oxydation).

So liefert die Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd Allantoin; mit Salpetersäure je nach den Bedingungen Purpursäure, Alloxan, Alloxantin, Parabansäure; das Caffeïn mit Chlor Dimethylalloxan (und Methylharnstoff). Auch hängen jene Spaltungsproducte unter einander zusammen; z. B. giebt das Alloxan durch Reduction Alloxantin, Dialursäure, Barbitursäure, das Hydantoin resultirt aus Alloxansäure durch Oxydation und geht seinerseits durch Oxydation in Allantursäure über; Dialursäure und Alloxan vereinigen sich unter Wasseraustritt zu Alloxantin u. s. f.

Verschiedene dieser Ureïde sind auch *synthetisch* aus Harnstoff und der betreffenden Säure dargestellt worden, wobei als wasserentziehendes Mittel besonders Phosphoroxychlorid in Anwendung gekommen ist. So hat man die Parabansäure (aus Oxalsäure) und die Barbitursäure (aus Malonsäure) dargestellt. Die Harnsäure ist syn-

thetisch zugänglich geworden durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff, ferner indirect aus Acetessigester und Harnstoff (s. u.), durch deren Vereinigung zunächst das Methyluracyl (s. d.) entsteht. Daher können indirect auch Xanthin, Theobromin und Caffeïn synthetisch aufgebaut werden.

Die oben anticipirten *Constitutionsformeln* der einfacheren Ureïde und Ur-säuren folgen direct aus ihren Spaltungsproducten, Synthesen und gegenseitigen Beziehungen. Zu denjenigen der Harnsäure, des Xanthins und ihrer näheren Verwandten haben complicirtere Betrachtungen geführt (s. unten):



Das Guanin ist Imidoxanthin (O gegen NH ersetzt); Theobromin und Caffeïn sind Di- und Trimethylxanthin (CH_3 an Stelle der H-atome 1 und 3, resp. 1, 2 und 3). — Hiernach ist die Harnsäure das Diureïd einer für sich unbekannten Verbindung $C(OH)_2 = C(OH)—CO_2H$ oder des Orthohydrats der Tartronsäure, $C(OH)_3—CH(OH)—COOH$.

Die meisten Ureïde und Diureïde haben den Charakter mehr oder weniger starker Säuren.

Da dieser Säurecharakter nicht, wie bei den Ursäuren, durch die Anwesenheit von Carboxyl zu erklären ist, so muss man annehmen, dass er auf einer ähnlichen Ursache beruht, wie jener der Cyansäure und des Succinimids, dass also die vertretbaren Wasserstoffatome Imidwasserstoffatome sind, deren chemischer Charakter durch die die Imidgruppe umgebenden Carbonylgruppen bestimmt wird. So wird z. B. verständlich, warum die Parabansäure (Formel s. S. 282) eine starke zweibasische Säure ist.

Von den hierhin gehörigen Verbindungen können nur einige der wichtigsten erwähnt werden.

(Vergl. *Liebig* und *Wöhler*, Ann. **26**, 241 ff.; *Baeyer*, Ann. **127**, 1, 199; **130**, 129 u. s. f.)

Parabansäure entsteht aus Harnsäure durch Oxydation mit Salpetersäure. Sie bildet in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln oder Prismen. Die Salze, z. B. $C_3HKN_2O_3$, $C_3Ag_2N_2O_3$, sind unbeständig und gehen durch Wasseraufnahme in die gut krystallisirenden Salze der (einbasischen) **Oxalursäure** über.

Auch eine **Methylparabansäure**, $CO\begin{matrix}N(CH_3)—CO\\ \quad\quad\quad | \\ NH \quad —CO\end{matrix}$, und eine **Dimethylparabansäure**, $CO<\begin{matrix}N(CH_3)—CO\\ \quad\quad\quad | \\ N(CH_3)—CO\end{matrix}$, das „**Cholestrophan**“,

sind bekannt. Erstere entsteht z. B. aus Methylharnsäure durch Salpetersäure (Prismen). Letztere wird aus Theïn durch Salpetersäure, Chlorwasser etc., wie durch Behandeln des parabansauren Silbers mit Jodmethyl dargestellt. Blättchen; destillirt unzersetzt.

Methyluracyl, $CO<\begin{matrix}NH-C(CH_3)\\NH-CO\end{matrix}>CH$, entsteht durch Einwirkung von Harnstoff auf Acetessigester unter successivem Austritt von zwei Molecülen Wasser (*Behrend*, A. 229, 1).

Es bildet bei der Behandlung mit Salpetersäure durch Eintritt einer Nitrogruppe und Oxydation des Methyls zu Carboxyl die

Nitrouracylcarbonsäure, $CO<\begin{matrix}NH-C(CO_2H)\\NH-CO\end{matrix}>C(NO_2)$; diese liefert durch Abspaltung des Carboxyls

Nitrouracyl, $CO<\begin{matrix}NH-CH\\NH-CO\end{matrix}>C(NO_2)$, welches durch Reduction in Amidouracyl und

Isobarbitursäure, $CO<\begin{matrix}NH-CH\\NH-CO\end{matrix}>C.OH$, *Oxyuracyl*, übergeht. Die letztere wird durch Bromwasser zu

Isodialursäure, wohl $CO<\begin{matrix}NH-C(OH)\\NH-CO\end{matrix}>C(OH)$, oxydirt, aus welcher dann durch Erhitzen mit Harnstoff und Schwefelsäure die Harnsäure synthetisch entsteht (s. d.).

Barbitursäure, *Malonylharnstoff*. Grosse, farblose Prismen (+ $2H_2O$). Zweibasische Säure. Die ersetzbaren Wasserstoffatome sind jene der *Methylengruppe* CH_2, nicht der Imidgruppe, da der aus dem Silbersalz durch Jodmethyl darstellbare Dimethylmalonylharnstoff beim Kochen mit Alkalien nicht Malonsäure, sondern Dimethylmalonsäure, $(CH_3)_2=C(CO_2H)_2$, liefert.

Dialursäure, *Tartronylharnstoff*. Starke zweibasische Säure. Farblose Nadeln oder Prismen; werden an der Luft roth, durch Oxydation zu Alloxantin.

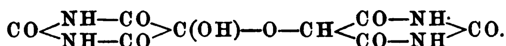
Alloxan, *Mesoxalylharnstoff*, $CO<\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}>CO$. Entsteht aus Harnsäure durch kalte Salpetersäure. Grosse, farblose, glänzende, rhombische Prismen (+ $4H_2O$), in Wasser leicht löslich, stark sauer; färbt die Haut bald purpurroth; Ferrosulfat färbt die Lösung indigblau. Verbindet sich mit Natriumbisulfit. Geht leicht in Alloxantin über. Die zugehörige „Ur-säure", die **Alloxansäure**, aus Alloxan durch kaltes Alkali entstehend, ist eine strahlig-krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse.

Auch **Methyl-** und **Dimethylalloxan** sind bekannt; sie entstehen aus Methylharnsäure resp. Caffeïn durch Salpetersäure.

Das Diureïd **Alloxantin,** $C_8H_4N_4O_7$, steht nach seiner Zusammensetzung in der Mitte zwischen Tartronyl- und Mesoxalylharnstoff, durch deren Vereinigung es entsteht.

Man erhält es auch aus Alloxan durch Schwefelwasserstoff, oder direct aus Harnsäure durch Salpetersäure. Kleine, harte Prismen (+ $3H_2O$), die sich an ammoniakhaltiger Luft roth, in Lösung durch Eisenchlorid und Ammoniak tief blau färben. Sein Tetramethylderivat,

Amalinsäure, $C_8(CH_3)_4N_4O_7$, entsteht aus Theïn durch Chlorwasser und bildet farblose Krystalle, die die Haut roth färben und deren Lösung durch Alkali veilchenblau wird. Durch Oxydation dieser beiden Verbindungen entstehen zunächst Alloxan resp. dessen Dimethylderivat, dann Parabansäure resp. Dimethylparabansäure. Daher hat Alloxantin vielleicht die Constitution:



$$CO<{NH-CO \atop NH-CO}>C(OH)-O-CH<{CO-NH \atop CO-NH}>CO.$$

Durch Erhitzen mit Ammoniak wird es übergeführt in

Murexid, das saure Ammonsalz der **Purpursäure,** $C_8H_5N_5O_6$ (+ H_2O), vielleicht $CO<{NH-CO \atop NH-CO}>C(OH)-NH-CH<{CO-NH \atop CO-NH}>CO$, welche besonders beim Eindampfen der Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure, und Uebergiessen des Rückstandes mit Ammoniak entsteht: „Murexidprobe" auf Harnsäure.

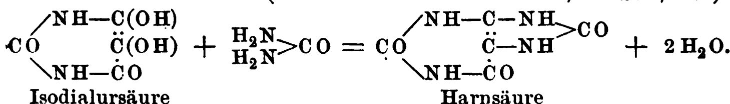
Das Murexid bildet vierseitige Tafeln oder Prismen (+ H_2O) von goldgrüner Farbe und löst sich in Wasser purpurroth, in Kalilauge blau. Fand früher als Farbstoff grosse Verwendung.

Das **Allantoin** ist ein Diureïd der Glyoxylsäure, von der Constitution $CO<{NH-CH-NH \atop NH-CO\quad NH_2}>CO$. Es bildet glänzende Prismen von neutraler Reaction, giebt mit Alkalien Salze und ist aus den Componenten synthetisch darstellbar. Kommt vor: in der Allantoisflüssigkeit der Kühe, im Harn saugender Kälber etc.

Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$ (*Scheele* 1776). *Vorkommen* s. o.

Synthesen: 1) Durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff (*Horbaczewski*, B. 15, 2678).

2) Durch Erhitzen der Isodialursäure mit Harnstoff und concentrirter Schwefelsäure (*R. Behrend* und *O. Roosen*, A. 251, 235):



$$CO\begin{matrix}/NH-C(OH)\\ \quad\quad \ddot{C}(OH)\\ \backslash NH-\dot{C}O\end{matrix} + {H_2N \atop H_2N}>CO = CO\begin{matrix}/NH-C-NH\\ \quad\quad \ddot{C}-NH\\ \backslash NH-\dot{C}O\end{matrix}>CO + 2H_2O.$$

Isodialursäure Harnsäure

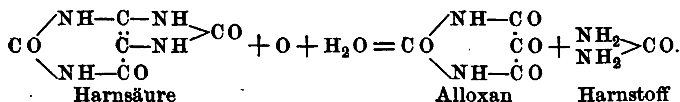
Darstellung aus Guano oder aus Schlangenexcrementen. Die Harnsäure ist ein in Wasser fast unlösliches, in Alkohol und

Aether unlösliches weisses Pulver; in kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Zersetzung und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Murexidreaction s. o. Ist eine schwache zweibasische Säure; bildet meist primäre Salze, z. B. $C_5H_3KN_4O_3$, ein in Wasser sehr schwer lösliches Pulver.

Die beiden Bleisalze, mit Jodmethyl behandelt, liefern **Methyl- und Dimethylharnsäure,** welche noch schwache zweibasische Säuren sind (indem offenbar neue Imidwasserstoffatome ersetzbar werden).

Constitution. Die oben gegebene Constitutionsformel wurde von *Medicus* aufgestellt und von *E. Fischer*, A. **215**, 253, durch Untersuchungen complicirter Natur erwiesen, deren wichtigste Ergebnisse die folgenden sind: 1) Harnsäure liefert durch gemässigte Oxydation Harnstoff und Alloxan; das Vorliegen eines Kohlensäurederivates und einer Kohlenstoffkette C—C—C ist dadurch bewiesen; 2) Harnsäure enthält vier Imidgruppen (s. o. Dimethylharnsäure), da man nach Einführung von vier Methylgruppen nach einander alle vier Stickstoffatome als Methylamin abspalten kann; 3) Dimethylharnsäure giebt bei der Oxydation Methylalloxan und Methylharnstoff.

Man hat daher z. B. folgenden Spaltungsvorgang:



Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$, entsteht aus Guanin durch salpetrige Säure. Weisse, amorphe Masse, zugleich Base und Säure; bildet z. B. die Bleiverbindung $C_5H_2PbN_4O_2$, welche durch Jodmethyl in Theobromin übergeht.

Hypoxanthin, Sarkin, $C_5H_4N_4O$. In Wasser schwer löslich, dem Xanthin sehr ähnlich.

Theobromin, $C_7H_8N_4O_2$. Krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack, in Wasser und Alkohol schwer löslich; bildet als Base und als Säure Salze. Das Silbersalz, ($C_7H_7AgN_4O_2$), mit Jodmethyl behandelt, liefert Caffeïn (*Strecker*, und *Fischer*).

Caffeïn, gleich **Theïn,** $C_8H_{10}N_4O_3$. Krystallisirt (+ H_2O) in schönen, seideglänzenden, langen Nadeln. In kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich. Sublimirbar. Geschmack schwach bitter. Die Salze werden durch Wasser leicht zerlegt. Zerfällt durch Chlor in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff.

Guanin, $C_5H_5N_5O$. Amorphes, weisses, in Wasser unlösliches, in Ammoniak lösliches Pulver. Zweiwerthige Base. Bildet auch mit Basen Salze. Mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt, liefert es Guanidin, Parabansäure und Kohlensäure. Ist ein Imid des Xanthins (enthält NH statt O), in welches es durch salpetrige Säure übergeht.

Adenin, $C_5H_5N_5$ (polymer Blausäure), ist eine aus den Pankreasdrüsen des Rindes, und aus den Theeblättern gewonnene, bei der Spaltung des Nucleïns entstehende Base (lange Nadeln), welche durch salpetrige Säure in Hypoxanthin übergeht und daher dessen Imid ist.

Carnin. In heissem Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver.

XIV. Kohlenhydrate.

Die meisten in der Natur vorkommenden Kohlenhydrate sind schon lange bekannt. Der Rohrzucker wurde in der Runkelrübe 1747 von *Marggraf*, die Dextrose im Honig von *Glauber* aufgefunden. Die Ueberführbarkeit von Stärke in Zucker (s. S. 299) hat *Kirchhoff* 1811 beobachtet.

Als Kohlenhydrate bezeichnet man insbesondere drei Gruppen in der Natur weit verbreiteter mit einander nahe verwandter Substanzen, die des Traubenzuckers, $C_6H_{12}O_6$, die des Rohrzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$, und die der Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$, welche sechs oder ein Multiplum von 6 Kohlenstoffatomen enthalten, neben Wasserstoff und Sauerstoff, die in demselben Verhältnisse wie im Wasser vorhanden sind.

Weiter gehört hierhin die Gruppe der *Pentosen*, z. B. Arabinose, $C_5H_{10}O_5$, welche früher als nach der Formel $C_6H_{12}O_6$ zusammengesetzt betrachtet wurde und dem Traubenzucker in manchen Punkten ähnlich ist.

Endlich sind kohlenstoffreichere Zuckerarten, die Heptosen, Octosen und Nonosen, neuerdings synthetisch dargestellt worden.

Die Kohlenhydrate der Traubenzuckergruppe unterscheiden sich von den sechswerthigen Alkoholen $C_6H_{14}O_6$ durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen. Sie sind ihrer chemischen Natur nach Aldehydalkohole oder Ketonalkohole (s. f. S.).

Ein Gleiches gilt von den Pentosen, Heptosen etc. in Bezug auf die entsprechenden fünf-, sieben- etc. -werthigen Alkohole.

Die Verbindungen der Rohrzucker- und Cellulosegruppe leiten sich von jenen der Traubenzuckergruppe durch Austritt von Wasser ab und sind Anhydride bezw. ätherartige Abkömmlinge derselben.

Die Kohlenhydrate zeigen manche *charakteristischen Reactionen*, welche unter den einzeluen Gruppen besprochen werden. Eine solche Reaction besteht darin, dass sie mit α-Naphtol (s. d.) und concentrirter

Schwefelsäure eine schön tiefviolette Färbung geben (*Molisch*, B. **19**, R. 746). Eine andere beruht auf ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin.

A. Pentosen.

Die Pentosen sind u. a. dadurch charakterisirt, dass sie bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Wasserabspaltung Furol (oder Methylfurol) liefern. Die Arabinose giebt Furol selbst, die homologe Rhamnose Methylfurol. Beim Erwärmen mit Salzsäure und Phloroglucin geben sie kirschrothe Färbungen. Sie sind nicht gährungsfähig.

1. **Arabinose,** $C_5H_{10}O_5$, gleich $CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-CHO$, entsteht durch Kochen von arabischem Gummi oder Rübenschnitzeln mit verdünnter Schwefelsäure. Rechtsdrehende Prismen. Addirt Blausäure und liefert so die Cyanide zweier stereoisomeren Oxysäuren, welche sich von der normalen Capronsäure ableiten, nämlich der l-Mannonsäure (*Kiliani*, B. **20**, 339, 1233) und der l-Gluconsäure (*E. Fischer*).

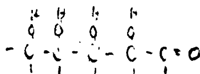
2. **Holzzucker,** *Xylose*, $C_5H_{10}O_5$, entsteht aus dem Holzgummi (s. d.), Stroh und Jute durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und ist der Arabinose sehr ähnlich (B. **22**, 1046).

3. **Rhamnose,** *Isodulcit*, $C_6H_{12}O_5$, gleich $C_5H_9O_5(CH_3)$. Wird aus mehreren Glycosiden, z. B. Quercitrin (s. d.) oder Xanthorhamnin (gelbe Nadeln, enthalten in den Gelbbeeren, Rhamnus tinctoria etc.) durch verdünnte Schwefelsäure erhalten. Farblose Krystalle, Sm.-P. 93⁰. Constitution: *E. Fischer* und *J. Tafel*, B. **20**, 1091; **21**, 1657, 2173.

4. **Fucose,** isomer Rhamnose; aus Seetang, vgl. B. **23**, 2385.

B. Gruppe des Traubenzuckers, $C_6H_{12}O_6$.
(Glucosen.)

Die Glucosen sind süss schmeckende, meist krystallisirende, in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol schwer, in Aether nicht lösliche Verbindungen. Sie besitzen den Charakter fünfwerthiger Aldehyd- oder Ketonalkohole, und sind dem Mannit etc. sehr ähnlich, von diesem aber u. a. unterschieden durch ihre stark reducirenden Eigenschaften und ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin, verschiedene auch durch ihre Vergährbarkeit. Sie sind meist optisch activ, und zwar existiren sie wie die Weinsäure in mehreren optisch isomeren Modificationen, deren eine die Polarisationsebene des Lichtes rechts, und deren andere sie links dreht, während die dritte inactiv ist und durch Vereinigung der beiden



activen Modificationen entsteht. So unterscheidet man d-, l- und i- (d. i. dextrogyre, lävogyre und inactive) Mannose, und bezeichnet die genetisch damit zusammenhängenden Glucosen, Fructosen etc. gleichfalls als solche der d-, l-, und i-Reihe (ohne Rücksicht auf ihr wirkliches Drehungsvermögen).

Bildung. Die Glucosen entstehen innerhalb wie ausserhalb der Pflanze aus den Kohlenhydraten der Rohrzucker- und Stärkegruppe durch Wasseraufnahme, welche durch Einwirkung von Fermenten bewirkt und auch durch Kochen mit sehr verdünnten Säuren, insbesondere Salzsäure, herbeigeführt wird (s. S. 296 und 299).

Glucosen sind neuerdings auch synthetisch erhalten worden. *Butlerow* gewann durch Einwirkung von Kalkwasser auf Paraformaldehyd (Trioxymethylen, S. 144) das sogenannte Methylenitan, ein Gemenge verschiedener Körper, unter welchen sich Acrose (s. u.) findet. *O. Loew* erhielt in ähnlicher Weise aus Formaldehyd und Kalkmilch die Formose, gleichfalls noch ein Gemenge, in welchem eine wirkliche Glucose (Acrose) enthalten ist.

E. Fischer und *Tafel* haben dann durch Einwirkung von Barytwasser auf Acroleïnbromid (S. 147) oder rohen Glycerinaldehyd („Glycerose", dargestellt durch Oxydation des Glycerins mit Brom und Soda) zwei Zuckerarten, α- und β-Acrose, synthetisch dargestellt (vgl. *E. Fischer*, B. **23**, 2114 ff.), deren erstere mit i-Fructose identisch ist.

Von dieser aus sind eine Reihe weiterer Glucosen zugänglich geworden. Durch Vergährung mit Hefe wird sie in *l-Fructose* übergeführt, indem die Hefe die d-Fructose (Lävulose) aufzehrt. Andererseits geht sie durch Natriumamalgam z. Th. in i-Mannit über, welcher durch Oxydation mit Salpetersäure *i-Mannose* liefert. Aus dieser ist wieder die l-Modification durch Gährung erhältlich. Durch weitere Oxydation der i-Mannose entsteht i-Mannonsäure. Letztere kann mittelst ihres Strychnin- oder Brucinsalzes in die d- und l-Modification gespalten werden, deren erstere, d-Mannonsäure, auch durch Oxydation des natürlichen d-Mannits zugänglich ist, deren letztere aus Arabinose mittelst Cyanwasserstoffanlagerung etc. (neben l-Gluconsäure, s. d.) dargestellt werden kann. Alle drei Mannonsäuren sind mittelst Natriumamalgam zu den entsprechenden *(d-, l- und i-)Mannosen* reducirt worden (*E. Fischer*, B. **22**, 2204).

Nun können nach S. 225 die drei Mannonsäuren in die d-, l- und i-Gluconsäure übergeführt werden; durch Reduction mit Natriumamalgam geben die d- und l-Gluconsäure *d-* und *l-Glucose* (erstere identisch mit natürlichem Traubenzucker). Durch Vereinigung von

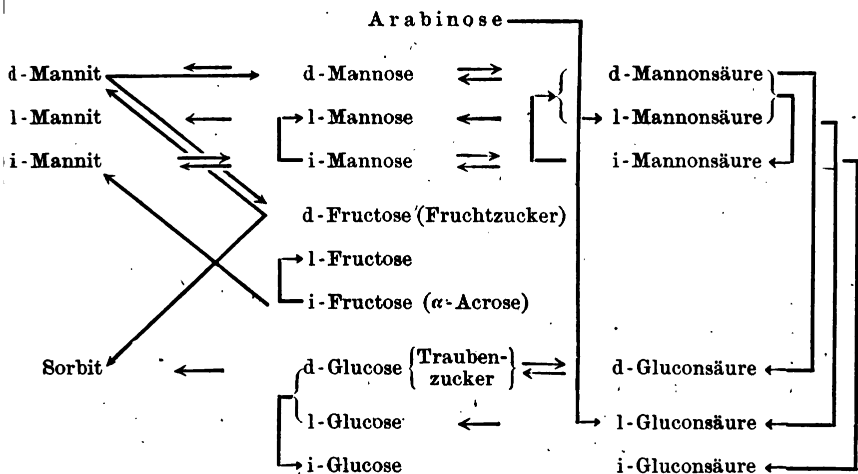
d- und l-Glucose erhält man i-Glucose, durch Reduction von d-Glucose den natürlichen Sorbit. d-Fructose giebt durch Reduction gleichzeitig d-Mannit und Sorbit.

Die Fähigkeit der Säuren der Mannonsäurereihe, zu ihren Aldehyden (den Glucosen und Mannosen s. u.) reducirt zu werden, und das Verhalten dieser zu Cyanwasserstoff (s. S. 293) ermöglichen den *synthetischen* Aufbau *kohlenstoffreicherer Zuckerarten*.

So erhält man aus Mannose, $C_6H_{12}O_6$, Mannosecarbonsäure, $C_6H_7(OH)_6(CO_2H)$, daraus *Mannoheptose*, $C_6H_7(OH)_6(CHO)$, und entsprechend ist man zu ***Mannoctose*** und ***Mannononose***, ferner aus Glucose zu ***Glucoheptose***, aus Galactose zu ***Galaheptose*** etc. gelangt.

Die Rhamnose (= Methylpentose) liefert ganz analog *Rhamnohexose*, $C_6H_{11}(CH_3)O_6$, *Rhamnoheptose* und *Rhamnoctose*.

Die genetischen Beziehungen einiger der hauptsächlichen Verbindungen ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:



Verhalten. 1. Gährung. Die Glucosen sind meist gährungsfähig; sie vermögen alsdann mit Hefe zu vergähren, durch Bacterien Milchsäure- resp. Buttersäuregährung zu erleiden, und unter gewissen Bedingungen durch „schleimige Gährung" in schleimige, dextrinartige Substanzen überzugehen.

Die Gährung tritt unter anderem ein bei der d-Mannose, d-Glucose, d-Fructose, und auch bei der d-Mannononose, nicht aber bei der d-Mannoheptose und -octose oder den Pentosen. Die l-Glucose, l-Mannose und l-Fructose vergähren mit Hefe nicht, anscheinend weil die Pilzzellen an die von der Natur gebotene Nahrung der d-Verbindungen gewöhnt sind.

2. Die Glucosen sind leicht oxydirbar und reduciren daher ammoniakalische Silberlösung, sowie beim Erwärmen *Fehling*'sche Lösung (S. 249). Durch vorsichtige Oxydation entstehen aus den Mannosen, Glucosen und der Galactose die in der Zusammenstellung auf v. S. genannten Säuren, bei stärkerer Oxydation aus Glucose Zuckersäure, Weinsäure, Oxalsäure; aus Galactose Schleimsäure, während aus Fructose Glycolsäure und andere Spaltungsproducte gebildet werden.

3. Mit Basen, besonders mit Kalk, bilden die Glucosen Alkoholate (*Saccharate*), welche durch Kohlensäure zersetzt werden und sich an der Luft durch Oxydation bräunen. Alkalien zersetzen die Glucosen unter Bräunung und z. B. Milchsäurebildung. Durch stärkere Einwirkung von Kalk entsteht aus Glucose und Fruchtzucker Saccharin (S. 225).

4. Fruchtzucker wird durch Natriumamalgam in ein Gemisch von d-Mannit und Sorbit verwandelt ($C_6H_{12}O_6 + 2H = C_6H_{14}O_6$), Glucose in Sorbit, Galactose in Dulcit.

5. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink oder Natriumacetat werden die Glucosen in *Pentacetylester* verwandelt; sie sind daher fünfwerthige Alkohole.

6. Mit Phenylhydrazin entstehen zunächst unter Austritt eines Molecüls Wasser Verbindungen, $C_6H_{12}O_5(N_2HC_6H_5)$, welche den Charakter der *Hydrazone* (S. 143) besitzen und durch ihre Bildung den Aldehyd resp. Ketoncharakter der Glucosen bekunden. Bei weiterer Einwirkung des Phenylhydrazins tritt ein zweites Molecül des letzteren ein, indem Wasserstoff (2 Atome) eliminirt, also die Gruppe $=H.OH$ gegen $=N_2HC_6H_5$ ersetzt wird, und so entstehen *Osazone* (s. S. 227), gelb gefärbte, krystallisirende, für die einzelnen Glucosen charakteristische Verbindungen, z. B. Phenylglucosazon, $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$, $= C_{18}H_{22}N_2O_4$ (B. **20**, 2566).

Auch die mit Diphenylhydrazin entstehenden Hydrazone sind oft für die Glucosen charakteristisch und dienen wie die obigen Verbindungen zu ihrer Erkennung.

Durch Reduction der Osazone entstehen *Glucosamine*, z. B. aus Phenylglucosazon das Isoglucosamin, $C_6H_{11}O_5(NH_2)$, welche durch salpetrige Säure in Glucosen übergehen können.

Durch concentrirte Salzsäure entstehen aus den Osazonen *Osone*, z. B. Glucoson, $C_6H_{10}O_4(O)_2$, $= C_6H_{10}O_6$ (B. **22**, 87), welche mit Zinkstaub und Essigsäure die Glucosen regeneriren.

Die Pentosen bilden ähnliche, für sie charakteristische Hydrazone und Osazone.

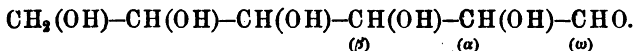
7. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure führt die Glucosen (zumal Lävulose) wie die übrigen Kohlenhydrate in Lävulinsäure über (v. Ann. 243); daneben entstehen Huminsubstanzen. Unter dem Einfluss verdünnter Säuren kann aber auch eine Anhydrisirung zu dextrinartigen Substanzen eintreten (B. 23, 2084).

8. Beim Erhitzen geben die Glucosen zunächst anhydridartige, dann caramelartige (S. 298) Verbindungen, schliesslich verkohlen sie.

9. Sie zeigen keine Aldehydreaction mit Fuchsin und schwefliger Säure (S. 144).

10. Mit Cyanwasserstoff vereinigen sich die Glucosen, wie schon oben besprochen, zu *Cyanhydrinen*, $C_6H_{12}O_5<^{OH}_{CN}$, welche durch Verseifung in Säuren, $C_6H_{12}O_5<^{OH}_{CO_2H}$, übergehen. Diese Säuren werden durch Natriumamalgam zu Aldehyden reducirt, welche homologe, synthetische Zuckerarten, „*Heptosen*“, „*Octosen*“ sind (*E. Fischer*). Die Constitution jener Säuren gestattet einen Rückschluss auf diejenige der zu ihnen führenden Glucosen (*Kiliani*, B. 18, 3066; 19, 767).

Constitution. Die Glucosen enthalten eine normale Kohlenstoffkette, da sie in normale Hexyl- bezw. Heptylsäure (nach 10) oder davon sich ableitende Lactone überführbar sind. Ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin erweist ihre Aldehyd- oder Ketonnatur, dasjenige gegen Essigsäureanhydrid ihren Alkoholcharakter. Da sie durch Reduction sechswerthige Alkohole liefern, so enthalten sie die 5 Hydroxyle an 5 verschiedene Kohlenstoffatome gebunden. Die Bildung der Mannosen aus den Mannonsäuren und der Glucosen aus den Gluconsäuren kennzeichnet sie als die *Aldehyde* dieser Säuren, sie haben daher die Constitution:



$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-\underset{(\beta)}{CH}(OH)-\underset{(\alpha)}{CH}(OH)-\underset{(\omega)}{CHO}.$$

Die gemeinsame Ableitung der Mannosen und Glucosen von der Arabinose (siehe Mannon- und Gluconsäure) zeigt, dass ihre Stereoisomerie auf der Asymmetrie des (fünften) mit (α) bezeichneten Kohlenstoffatoms beruht. Es folgt dies u. a. auch aus der Identität der Osazone der Mannosen und Glucosen. Sie gehören indess zu den sich nicht vereinigenden Stereoisomeren (s. S. 225).

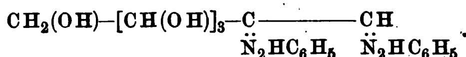
Den Fructosen hingegen entsprechen keine Mannon- oder Gluconsäuren, sie sind keine Aldehyd-, sondern *Ketonalkohole* und erhalten die Formel:



$$CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-CO-CH_2(OH).$$

Dass sie wie erstere Verbindungen reducirend wirken, entspricht dem allgemeinen Charakter der Ketonalkohole (s. Acetol, S. 226).

Entsprechend obigen Formeln sind die Hydrazone der beiden Körperclassen verschieden, die Osazone hingegen identisch, gleich:



$$CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-\underset{N_2HC_6H_5}{C}-\!\!-\!\!-\!\!-\underset{N_2HC_6H_5}{CH}.$$

Die Atomgruppe $CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-$ ist daher in den Mannosen, Glucosen und Fructosen gleich, nur bedingt sie je nach dem inneren Bau die Zugehörigkeit zur d-, l- und i-Classe.

Vgl. auch *Skraup*, M. f. Ch. **10**, 401; *Erwin*, *Königs*, B. **22**, 2207.

Tollens betrachtet die Glucosen als äthylenoxydartige, innere Anhydride von Aldehyd- oder Ketonhydraten. Vgl. a. B. **22**, 2207.

---

1. **d-Glucose**, *Traubenzucker*, *Dextrose*, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. *Vorkommen:* Im Saft der meisten süssen Früchte, neben d-Fructose; im Harn, zumal bei Diabetes u. s. f.

Bildung aus anderen Kohlenhydraten s. S. 290 und 296. Der aus Stärke erhaltene Zucker (Stärkezucker) enthält ausser Traubenzucker Dextrin und unvergährbare Substanzen. — Körnige, aus sechsseitigen Blättchen bestehende Masse vom Schmelzpunkt 86°; krystallisirt aus Methylalkohol wasserfrei in feinen Prismen vom Schmelzpunkt 146°. Rechtsdrehend.

Eine frisch bereitete Lösung lenkt die Polarisationsebene fast doppelt so stark ab, als eine aufbewahrte oder zum Kochen erhitzte, welche Erscheinung man „Multirotation" oder „Mehrdrehung" nennt. — Bestimmung des Traubenzuckers mittelst *Fehling*'scher Lösung s. z. B. J. pr. Ch. (2) **21**, 254; vgl. a. B. **23**, 3003.

d-Glucose-phenylhydrazon, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, bildet feine Krystalle vom Schmelzpunkt 115°. Eine andere Modification hat den Sm.-P. 144°.

d-Phenylglucosazon bildet schwer lösliche Nadeln (B. **17**, 579) vom Schmelzpunkt 204°, giebt mit nascirendem Wasserstoff Isoglucosamin; dies mit salpetriger Säure d-Fructose.

Das Drehungsvermögen der Hydrazone und Osazone kann ein demjenigen der Muttersubstanz entgegengesetztes sein. Es ist ein wichtiges Charakteristicum zur Erkennung der letzteren.

d-Pentacetylglucose, $C_6H_7O(OC_2H_3O)_5$, Schmelzpunkt 111°.

d-Glucoson, $CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-CO-CHO$ (s. S. 292), bildet einen Syrup, der mit Bierhefe nicht gährt und mit Phenylhydrazin sofort das Osazon giebt.

2. **l-Glucose.** Höchst ähnlich der d-Glucose. Dreht so stark links als diese rechts.

3. **i-Glucose.** Aus i-Gluconsäure. Farbloser Syrup. Das Osazon, i-Glucosazon, schmilzt bei 216° und ist abgesehen vom Drehungsvermögen den d- und l-Osazonen täuschend ähnlich.

4. **d-Mannose,** $C_6H_{12}O_6$, stereoisomer mit d-Glucose, entsteht neben d-Fructose durch vorsichtige Oxydation des Mannits; ferner durch Kochen von Reserve-Cellulose der Samen der Steinnuss etc. mit verdünnter Salzsäure und durch Reduction der Mannonsäure mit Natriumamalgam. Farblose, amorphe Masse, in Wasser sehr leicht löslich. Dreht schwächer rechts wie d-Glucose und giebt das gleiche Osazon. Mit Natriumamalgam geht sie leicht in d-Mannit über.

Ihr Hydrazon (Sm.-P. 195°) ist in Wasser schwer löslich.

5. **l-Mannose.** Aus der l-Mannonsäure dargestellt.

6. **i-Mannose.** Farbloser Syrup. Das Hydrazon ist optisch inactiv. Das Osazon ist identisch mit demjenigen aus i-Fructose.

7. **d-Fructose**, *Fruchtzucker*, *Lävulose*, $C_6H_{12}O_6$, ist fast stets neben d-Glucose im Saft der süssen Früchte, ferner neben letzterer im Honig enthalten. Entsteht neben d-Glucose bei der Inversion (s. f. S.) des Rohrzuckers, und neben d-Mannose bei vorsichtiger Oxydation von d-Mannit; ferner aus d-Phenylglucosazon und somit indirect aus d-Glucose, nach Seite 294. Leicht darstellbar durch Erhitzen von Inulin mit sehr verdünnter Säure (B. **23**, 2084). Krystallisirt schwierig, in harten, wasserfreien, rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 95°. Linksdrehend (aber genetisch zur d-Reihe gehörig!). Sein Drehungsvermögen ist fast doppelt so gross wie dasjenige der l-Glucose.

8. **l-Fructose** ist die zum gew. Fruchtzucker gehörige l-Modification, welche demselben optisch entgegengesetzt und daher rechtsdrehend ist.

9. **i-Fructose,** *α-Acrose*, $C_6H_{12}O_6$. Entsteht neben *β*-Acrose synthetisch nach S. 290 aus Glycerinaldehyd und aus Formaldehyd. Syrupförmig. Aus ihrem Osazon, *α*-**Acrosazon** (Schmelzpunkt 217°), wird sie durch Ueberführung mittelst Salzsäure in *α*-**Acroson** (analog Glucoson) und Reduction des letzteren mit Zinkstaub und Essigsäure zurückerhalten.

10. **Galactose,** $C_6H_{12}O_6$, entsteht neben d-Glucose aus Milchzucker durch verdünnte Säure. Feine Nadeln, Schmelzpunkt 143°. Bildet eine Pentacetylverbindung vom Schmelzpunkt 142° (vgl. hierzu B. **22**, 2207). Rechtsdrehend. Giebt bei der Oxydation Schleimsäure.

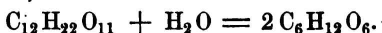
Isomer ist der zu den Benzolderivaten gehörige Inosit (s. d.).
Glucoheptose: Tafeln. Sm.-P. 190°.

C. Gruppe des Rohrzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

In die Gruppe des Rohrzuckers gehören alle die Verbindungen $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche durch Einwirkung verdünnter Säuren (s. f. S.) in Glucosen, $C_6H_{12}O_6$, verwandelt werden. Auch die Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$, wird hierhin gerechnet.

Die Verbindungen der Rohrzuckergruppe krystallisiren leichter und sind beständiger als die Glucosen. Sie schmecken meist süss und besitzen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie jene. Sie sind optisch activ. Gähren mit Ausnahme der Maltose nicht direct, sondern erst nach erfolgter Spaltung (s. u.). Milch- und Malzzucker reduciren *Fehling*'sche Lösung; Rohrzucker nicht.

Sie werden durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei Einwirkung von Fermenten (Diastase, lösliches Hefeferment, s. S. 300) unter Wasseraufnahme in Glucosen gespalten:



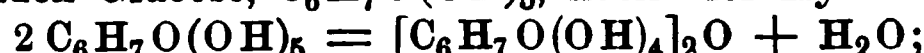
$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2 C_6H_{12}O_6.$$

So spaltet sich der Rohrzucker in gleiche Molecüle d-Glucose und d-Fructose; analog zerfällt der Milchzucker in d-Glucose und Galactose, die Maltose in zwei Molecüle d-Glucose.

Wegen dieses Zerfalls heissen die Zucker dieser Gruppe auch „*-Biosen*", z. B. „Lactobiose" = Milchzucker. Dem entsprechend ist die Raffinose eine „*-Triose*", Melitriose. Die Spaltung unter Wasseraufnahme heisst *Hydrolyse*, oder, speciell beim Rohrzucker, *Inversion*, und das aus letzterem erhaltene linksdrehende Gemenge Invertzucker, weil die ursprüngliche (+) Wirkung auf das polarisirte Licht sich umgekehrt hat.

Constitution. Die Verbindungen der Rohrzuckergruppe sind daher ätherartige Anhydride der Glucosen; also Rohrzucker = d-Glucose-d-Fructoseanhydrid; Malzzucker = d-Glucoseanhydrid etc.

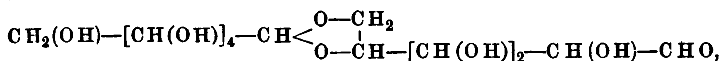
Bei dieser Anhydridbildung bleiben für je sechs Kohlenstoffatome der betreffenden Glucose, $C_6H_7O(OH)_5$, noch vier Hydroxyle übrig:



$$2 C_6H_7O(OH)_5 = [C_6H_7O(OH)_4]_2O + H_2O;$$

daher sind Rohrzucker etc. achtwerthige Alkohole. Dem entspricht, dass durch Essigsäureanhydrid Octacetylester, $C_{12}H_{14}O_3(O.C_2H_3O)_8$, entstehen.

Nach *E. Fischer* (B. 21, 2631; 22, 361) sind Lactose und Maltose stereoisomer und besitzen die Constitutionsformel:



$$CH_2(OH)-[CH(OH)]_4-CH<\begin{matrix}O-CH_2 \\ \quad\; | \\ O-CH-[CH(OH)]_2-CH(OH)-CHO,\end{matrix}$$

welche eine Aldehydgruppe und eine acetalartige Bindung enthält. Dem entspricht die Reductionsfähigkeit der beiden Zucker, ihre Fähigkeit zur Hydrazonbildung, ihre Veränderlichkeit durch Alkali und ihre Oxydirbarkeit zu um ein Sauerstoffatom reicheren Säuren (s. u.). Man kann sie hiernach als *„Aldehydzucker“* bezeichnen. Geht hingegen die Aldehyd- oder Ketongruppe der Glucosen bei der Bildung der complicirteren Anhydride (der vorliegenden, wie der Cellulosegruppe) verloren, indem sie dazu mit verwendet wird, so entstehen Körper, welche, wie der Rohrzucker: *„Anhydridzucker“* genannt werden können, nicht reduciren, kein Hydrazon bilden, gegen Alkali beständiger sind etc. Vgl. B. **23**, 3060.

Verhalten. 1. Spaltung durch Mineralsäuren, „Hydrolyse“, und Esterbildung: s. v. S.

2. Mit Basen entstehen Saccharate, s. Rohrzucker.

Durch stärkere Einwirkung von Kalk entsteht aus Lactose oder Maltose Isosaccharin.

3. Gährung. Maltose ist direct durch Hefe vergährbar; Milchzucker nur schwierig; Rohrzucker nicht, wohl aber nach erfolgter Inversion (welche schon durch das lösliche Hefeferment bewirkt wird). Milchzucker erleidet leicht Milchsäuregährung.

4. Durch Oxydation gehen Maltose und Lactose zunächst in um ein Sauerstoffatom reichere Säuren über, die Maltobionsäure und Lactobionsäure, $C_{12}H_{22}O_{12}$, welche bei der Hydrolyse zerfallen in d-Glucose und d-Gluconsäure, bezw. Galactose und d-Gluconsäure. Bei stärkerer Oxydation entstehen dieselben Producte, wie aus den zu Grunde liegenden Glucosen.

5. Rohrzucker reducirt *Fehling*'sche Lösung erst nach der Inversion, Maltose und Milchzucker reduciren sie hingegen direct beim Kochen; desgl. auch ammoniakalische Silberlösung.

6. Mit Phenylhydrazin geben Maltose und Lactose Hydrazone und Osazone, z. B. Phenyllactosazon (B. **17**, 580); Rohrzucker reagirt nicht resp. nur bei eintretender Hydrolyse.

Rohrzucker, *Saccharose*, *Saccharobiose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Vorkommen: In der Runkelrübe (Beta), im Zuckerrohr (Saccharum), in der Zuckerhirse (Sorghum) und vielen anderen Pflanzen, zumal in deren Stamm.

Darstellung: Aus Zuckerrohr durch Auspressen und Eindampfen des Saftes bis zur Krystallisation. Aus Runkelrüben durch systematisches Auslaugen der Schnitzel (z. B. mittelst des „Diffusionsverfahrens“), Behandlung des Rohsaftes mit Kalk („Scheiden“), Ausfällen des überschüssigen Kalks durch Kohlen-

säure („Saturiren"), Filtriren durch Thierkohle und Eindampfen im Vacuum zur Krystallisation. Aus der zuletzt hinterbleibenden unkrystallisirbaren, zähflüssigen Mutterlauge, der „*Melasse*", wird der Zucker noch gewonnen durch Darstellung der Verbindungen mit Aetzstrontian und Zerlegen derselben mit Kohlensäure („Melasseentzuckerung"), oder durch das „Osmoseverfahren".

Der Rohrzucker bildet grosse, monokline Prismen (Candiszucker), welche in $^1/_3$ ihres Gewichts Wasser löslich sind. Schmilzt bei 160°; bleibt nach dem Erstarren einige Zeit amorph (Gerstenzucker). Bei stärkerem Erhitzen bräunt er sich unter Bildung von *Caramel* (Zuckercouleur) und schliesslicher Verkohlung. — Leicht invertirbar (s. v. S.). Bräunt sich nicht beim Erhitzen mit Kalilauge. Liefert mit Kalk wie mit Strontian Saccharate, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11} + CaO + 2H_2O$; $C_{12}H_{22}O_{11} + 2CaO$; $C_{12}H_{22}O_{11} + 3CaO$. Concentrirte Schwefelsäure wirkt verkohlend (Unterschied von d-Glucose).

Aus dem specifischen Rotationsvermögen ($[\alpha]_D^{20°} = +66{,}5°$) lässt sich nach der S. 38 gegebenen Formel durch Messung des Ablenkungswinkels α einer Zuckerlösung von unbekanntem Gehalt (p) der letztere berechnen: Saccharimetrie.

Milchzucker, *Lactose, Lactobiose,* $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Findet sich in der Milch, aber nur selten im Pflanzenreich. Darstellung durch Eindampfen der süssen Molken. Harte, rhombische Prismen, nur wenig süss schmeckend, und in Wasser weniger löslich als Rohrzucker. Geht bei 180° in „Lactocaramel" über. Reductionsfähigkeit etc. s. v. S.

Maltose, *Malzzucker, Maltobiose,* $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Entsteht aus der Stärke (S. 300) durch Diastase beim Keimen des Getreides (Malzbereitung). Harte, weisse Krystallmasse, dem Traubenzucker sehr ähnlich.

Das Reductionsvermögen gegen *Fehling*'sche Lösung beträgt nur $^2/_3$ von dem der d-Glucose. Stark rechtsdrehend.

Raffinose, *Melitriose,* $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$. Findet sich in den Runkelrüben, daher in der Melasse; in der Eucalyptus-Manna, in Baumwollsamenkuchen etc. Hochpolarisirende (+) Zuckerart. Dem Rohrzucker sehr ähnlich, aber geschmacklos. Reducirt *Fehling*'sche Lösung nicht. Giebt durch Inversion zuerst d-Fructose und „Melibiose", welche dann weiter zerfällt zu Galactose und d-Glucose. Constitution: B. **22**, 3118. (Vgl. übrigens A. **232**, 169.)

D. Cellulosegruppe $(C_6H_{10}O_5)_x$.

Die Molecularformel der Glieder dieser Reihe dürfte ein Vielfaches der einfachen Analysenformel $C_6H_{10}O_5$ sein. Sie sind meist amorph und geschmacklos, in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser theils löslich, theils unlöslich; Cellulose ist unlöslich, auch Pflanzenschleim (quillt nur auf); Stärke bildet mit heissem Wasser Kleister. Kochen mit verdünnten Säuren oder Einwirkung von Fermenten spaltet in Glucosen (resp. auch Maltose), wobei Wasser aufgenommen wird: $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ (s. Stärke). Sie sind daher wie die vorigen Verbindungen als Anhydride von Glucosen zu betrachten. Dem gemäss besitzen sie noch Alkoholcharakter, geben Essigsäure-, Salpetersäureester etc. (s. u.). Verdünnte Salpetersäure bildet dieselben Oxydationsproducte, welche aus den correspondirenden Glucosen entstehen. Sie sind meist optisch activ. Jod giebt oft charakteristische Färbungen.

Cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_x$, ist in der Natur als Pflanzenzellmembran ausserordentlich verbreitet; die Baumwolle, das Hollundermark, das Holz etc. bestehen aus Cellulose in mehr oder minder reiner Form. Darstellung durch successive Extraction von Watte oder schwedischem Filtrirpapier mit Kalilauge, Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether. — Weisses, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches, amorphes Pulver, welches sich in ammoniakalischer Kupferoxydlösung löst und daraus durch Säuren wieder gefällt wird.

Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet d-Glucose und Dextrin. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt sie in **Amyloid,** eine amorphe, durch Jod blau werdende Masse (das Pergamentpapier ist durch Schwefelsäure oberflächlich in Amyloid verwandeltes ungeleimtes Papier); bei längerer Einwirkung in Dextrin. Ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure bildet Salpetersäureester, und zwar je nach der Intensität der Einwirkung **Schiessbaumwolle** [Pyroxylin, $C_{12}H_{14}(NO_2)_6O_{10}$, in Alkohol-Aether unlöslich, wichtiges Sprengmittel] oder **Collodium** (in Alkohol-Aether löslich, minder explosiv, enthält weniger Salpetersäurereste). Durch Verarbeitung von „nitrirter“ Cellulose mit Campher entsteht das Celluloid.

Stärke, Amylum, $(C_6H_{10}O_5)_x[C_{36}H_{62}O_{31}?]$. Ist in allen assimilirenden Pflanzen enthalten; bildet sich in deren Chloro-

phyllkörnern aus der aufgenommenen Kohlensäure. Findet sich besonders in den Nahrungsreservoiren der Pflanzen (Getreidekörnern, perennirenden Wurzeln, Kartoffeln etc.). Wird beim Säftetransport in Zucker verwandelt. Weisses, sammtartiges, hygroskopisches, in kaltem Wasser unlösliches Pulver, welches aus mikroskopischen, rundlichen oder länglichen Körnern von concentrischer Schichtung besteht. Ihr Inhalt ist die „Granulose", ihre Hülle wahrscheinlich Cellulose. Beim Erwärmen mit Wasser wird letztere gesprengt unter Kleisterbildung. Sowohl die Stärkekörner als der Stärkekleister werden von Jod intensiv blau, von Brom feuergelb gefärbt, indem lockere, additionelle Verbindungen entstehen. Die Farbe des Jodstärkekleisters verschwindet beim Erhitzen und tritt beim Erkalten wieder hervor.

Durch Erhitzen mit Glycerin bildet sie die „lösliche Stärke", auch zunächst beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser oder unter Einwirkung der Diastase (s. u.). Weitere Behandlung mit Säure liefert Dextrin und d-Glucose, mit Diastase ersteres und Maltose (Ann. **231**, 132). Erhitzen mit sehr wenig verdünnter Salpetersäure auf 110^0 bildet Dextrin.

Fermente. Wie mehrfach erwähnt, ist die Stärke durch Einwirkung von Diastase in Maltose und Dextrin überführbar. Diese Diastase ist ein eiweissartiger Körper von unbekannter Zusammensetzung (vgl. B. **23**, R. 347), den man als ein *ungeformtes Ferment* bezeichnet, im Gegensatz zu den „geformten Fermenten", den Mikroorganismen (S. 89). Sie bildet sich beim Keimen der Gerste und anderer Getreidearten, wird aus dem wässerigen Malzauszug als weisses Pulver gefällt, und bewirkt auch beim Zusatz zu Stärkekleister dessen „Verzuckerung". Der Mechanismus ihrer Wirkung ist unbekannt. — Andere ungeformte Fermente sind das in den bitteren Mandeln enthaltene Emulsin; das lösliche Ferment der Hefe, „Invertin"; das Ptyalin des Speichels, das Pepsin des Magensaftes, das Trypsin der Bauchspeicheldrüse.

Der Stärke ähnlich sind u. a.:

Lichenin (Moosstärke), welches sich in vielen Flechten, z. B. im isländischen Moos (Cetraria islandica), findet, und durch Jod schmutzig blau gefärbt wird, ferner **Inulin**, welches in den Wurzeln der Georginen und vieler Compositen (Inula Helenium) enthalten ist, durch Jod gelb gefärbt und durch Kochen mit Wasser in d-Fructose verwandelt wird.

Die **thierische Stärke, Glycogen,** *Leberstärke*, ist u. a. in der Leber der Säugethiere enthalten. Farbloses, amorphes Pulver, welches durch Jod weinroth gefärbt wird. Geht nach dem Tode der Thiere sehr schnell in d-Glucose über, desgleichen beim Kochen mit verdünnten Säuren, während Fermente es in Maltose umwandeln.

Gummiarten, $C_6H_{10}O_5$. Unter Gummi versteht man amorphe, durchsichtige, im Pflanzenreich vielfach vorkommende Substanzen, die mit kaltem Wasser klebende Flüssigkeiten geben und durch Alkohol gefällt werden. Sie können sich in Wasser entweder klar lösen zu filtrirbaren Flüssigkeiten (eigentlicher Gummi) oder sie quellen mit Wasser nur auf, so dass ihre Suspension nicht filtrirbar ist (Pflanzenschleime).

Dextrin, Stärkegummi, $C_6H_{10}O_5$, entsteht aus der Stärke durch Erhitzen für sich oder mit wenig Salpetersäure (s. v. S.); ferner neben d-Glucose durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, neben Maltose durch Diastase. Existirt in verschiedenen Modificationen (Amylodextrin, Erythrodextrin, Achroodextrin, Maltodextrin), die sich durch ihr Verhalten gegen Jod unterscheiden. Reducirt *Fehling*'sche Lösung auch in der Hitze nicht. Ist nicht direct, aber nach längerer Diastasewirkung (Maltosebildung) durch Hefe vergährbar. Findet mannigfache Verwendung.

Das möglichst gereinigte Dextrin zeigt schwachen Aldehydcharakter und ist zu einem engverwandten Alkohol (Dextrit), wie zu einer entsprechenden Säure umgewandelt worden (B. 23, 3060). Dextrinähnliche Substanzen entstehen auch aus Glucosen durch Einwirkung verdünnter Säuren [revertirende Wirkung] B. 23, 2084.

Arabin, Gummi, $2\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Das arabische Gummi ist eine durchsichtige, glasähnliche Secretion vieler Pflanzen, die sich in Wasser klar löst und als Klebemittel Verwendung findet. Es besteht aus mehreren einander ähnlichen amorphen Verbindungen, deren eine bei der Hydrolyse d-Glucose, deren andere Arabinose liefert und daher mit den Pentosen verwandt ist.

Für das **Holzgummi,** welches z. B. aus Stroh oder Buchenholz durch Extraction mit Natronlauge und Fällung mit Alkohol und Salzsäure entsteht, gilt Aehnliches, da es leicht Xylose liefert.

Bassorin, Pflanzenschleim, ist der Hauptbestandtheil des Traganthgummis und Bassoragummis.

XV. Uebergang zu den aromatischen Verbindungen.

In den seither abgehandelten Verbindungen, welche mehr als zwei Kohlenstoffatome enthalten, war stets eine sogenannte *offene Kohlenstoffkette* anzunehmen, d. h. eine solche, in welcher man end- und mittelständig gebundene Kohlenstoffatome zu unterscheiden hat.

Für das Benzol und seine ausserordentlich zahlreichen Derivate hingegen ist sehr wahrscheinlich, dass sechs Kohlen-

stoffatome in *„geschlossener Kette“* oder *„ringförmig“* (s. S. 20) an einander gebunden sind, d. h. dass die beiden endständigen Kohlenstoffatome der ursprünglich offenen Kette C–C–C–C–C–C noch mit einander in Bindung getreten sind.

Es ist daher mit Vorliebe die Frage untersucht worden, welche Arten von geschlossenen Ketten existenzfähig sind. Es hat sich gezeigt, dass auch geschlossene Kohlenstoffketten mit drei, vier und fünf (und sieben) Kohlenstoffatomen sich bilden können. Die einfachst-denkbaren Verbindungen derart bestehen aus drei, vier oder fünf Methylengruppen: das Trimethylen, C_3H_6 (S. 55), Tetramethylen, C_4H_8 (das.), und Pentamethylen, C_5H_{10}; das Tetramethylen ist nur in Derivaten bekannt.

Man nennt dieselben auch *„R“-Propylen*, *-Butylen*, *-Pentylen* (*R = Ring*).

A. Trimethylen, Tetra- und Pentamethylen.

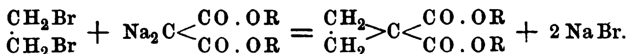
Trimethylen, C_3H_6, gleich $H_2C\langle{}^{CH_2}_{|}\rangle_{CH_2}$. Isomer Propylen.

Entsteht aus Trimethylenbromid, $CH_2Br–CH_2–CH_2Br$, durch Erhitzen mit Natrium (*Freund*, J. pr. Ch. (2) **26**, 367). Farbloses Gas, das sich bei 5 bis 6 Atmosphären Druck bei gewöhnlicher Temperatur verflüssigt. Wird von Kaliumpermanganat im Gegensatz zu Propylen nicht angegriffen. Verbindet sich nur sehr schwer mit Brom, leichter mit Jodwasserstoff, zu Normal-Propyljodid. Seine Verbrennungswärme ist weit grösser als die des Propylens.

Die Addition von Jodwasserstoff oder Brom führt natürlich eine „Sprengung des Ringes“, d. i. Bildung einer offenen Kette, herbei.

Trimethylendicarbonsäure, $C_3H_4(CO_2H)_2$, und

Tetramethylendicarbonsäure, $C_4H_6(CO_2H)_2$, sind von *Perkin* (s. z. B. B. **17**, 1652) durch Einwirkung von Aethylenbromid und von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureester (zunächst als Ester) gewonnen worden. Die Trimethylendicarbonsäure entsteht folgendermaassen:



$$\begin{matrix}CH_2Br\\ \dot{C}H_2Br\end{matrix} + Na_2C<\begin{matrix}CO.OR\\ CO.OR\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}H_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO.OR\\ CO.OR\end{matrix} + 2\,NaBr.$$

(Vergl. übrigens *Fittig* und *Marburg*, B. **18**, 3413.) Zu Gunsten der Ringbindung spricht die den Olefinen (und ungesättigten Säuren) gegenüber wesentlich geringere Neigung dieser Substanzen, sich mit Brom, Wasserstoff oder Bromwasserstoff zu vereinigen. Brom wird

nur schwer addirt; Wasserstoff in statu nascendi ist wirkungslos, leichter tritt Verbindung mit Bromwasserstoff ein.

Pentamethylen, C_5H_{10}, gleich $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \dot{C}H_2-CH_2 \end{matrix}>CH_2$. Durch Destillation des Kalksalzes der Adipinsäure, $\begin{matrix} CH_2-CH_2-CO_2H \\ \dot{C}H_2-CH_2-CO_2H \end{matrix}$, entsteht nach normaler Reaction das Keton, $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \dot{C}H_2-CH_2 \end{matrix}>CO$, **Ketopentamethylen.** In diesem ist der Sauerstoff gegen Chlor, letzteres anscheinend gegen Wasserstoff austauschbar unter Bildung einer bei 30 bis 31° siedenden Flüssigkeit, welche wahrscheinlich das Pentamethylen selbst ist (*J. Wislicenus*).

Pentamethylendicarbonsäure, $C_5H_8(CO_2H)_2$, ist mittelst Malonestersynthese gewonnen worden (B. **18**, 3246).

Ein Derivat des Pentamethylens ist die **Leuconsäure,** *Pentaketopentamethylen*, $C_5O_5 + 4H_2O$, $= CO<\begin{matrix} CO-CO \\ CO-\dot{C}O \end{matrix}$, und ferner die damit eng verwandte **Krokonsäure,** $C_5O_5H_2$. Beide sind aus dem Kohlenoxydkalium (Nebenproduct bei der Darstellung des Kaliums) gewonnen worden und in theoretischer Hinsicht sehr interessant (*Nietzki* u. *Benckiser*, B. **19**, 293; **20**, 1617). Siehe bei Hexaoxybenzol.

Ueber Pentamethylen-Derivate vgl. auch *Fittig*, B. **18**, 3410; *Hantzsch*, B. **20**, 2780 ff.; *Zincke*, B. **21**, 2719 ff.

Heptamethylen, C_7H_{14}. Durch trockene Destillation des korksauren Kalkes entsteht das intramoleculare Keton der Korksäure, **Suberon,** $C_7H_{12}O$, welches zu Heptamethylen reducirt werden kann (B. **23**, R. 282). Flüssigkeit von schwachem Geruche nach Benzol. S.-P. etwa 100°.

Geschlossene Ketten, in welchen ausser Kohlenstoff andere mehrwerthige Elemente (Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel) vorhanden sind, kennt man in grösserer Zahl; sie sind z. B. offenbar im Bernsteinsäureanhydrid, $\begin{matrix} CH_2.CO \\ \dot{C}H_2.CO \end{matrix}>O$, im Succinimid, $\begin{matrix} CH_2.CO \\ \dot{C}H_2.CO \end{matrix}>NH$, im γ-Butyrolacton (S. 223), in der Parabansäure (S. 282), dem Alloxan etc. anzunehmen; ferner im Pyridin, Chinolin etc. (s. d.). — Hierhin gehören insbesondere:

B. Furan, C_4H_4O, Thiophen, C_4H_4S, und Pyrrol, $C_4H_4.(NH)$.

(Siehe umstehende Tabelle.)

Vom Furan, Thiophen und Pyrrol leitet sich eine ganze Reihe von Abkömmlingen durch Substitution von Wasserstoff

Uebersicht.

Furan C_4H_4O	*Pyrrol* $C_4H_4(NH)$	*Thiophen* C_4H_4S	*Benzol* C_6H_6
Dibromfuran $C_4H_2Br_2O$	Tetrajodpyrrol $C_4J_4(NH)$	Dibromthiophen $C_4H_2Br_2S$	Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$
Methylfuran $C_4H_3O(CH_3)$	α-, β-Methylpyrrol $C_4H_3NH(CH_3)$	α-, β-Methylthiophen $C_4H_3S(CH_3)$	Toluol $C_6H_5(CH_3)$
Furanalkohol $C_4H_3O(CH_2.OH)$		Thiophenalkohol $C_4H_3S(CH_2.OH)$	Benzylalkohol $C_6H_5(CH_2.OH)$
Furol $C_4H_3O(CHO)$		Thiophenaldehyd $C_4H_3S(CHO)$	Benzaldehyd $C_6H_5(CHO)$
Brenzschleimsäure $C_4H_3O(CO_2H)$	α-, β-Pyrrolcarbonsäure $C_4H_3NH(CO_2H)$	α-, β-Thiophencarbonsäure $C_4H_3S(CO_2H)$	Benzoësäure $C_6H_5(CO_2H)$
Dimethylfuran $C_4H_2O(CH_3)_2$	α-, β-Dimethylpyrrol $C_4H_2NH(CH_3)_2$	Dimethylthiophen $C_4H_2S(CH_3)_2$	Xylole $C_6H_4(CH_3)_2$
		etc.	
	Methylpyrrol $C_4H_4(N.CH_3)$	Amidothiophen $C_4H_3S(NH_2)$	Anilin $C_6H_5(NH_2)$
		Thiophensulfosäure $C_4H_3S(SO_3H)$	Benzolsulfosäure $C_6H_5(SO_3H)$

gegen Halogen, ferner durch Eintritt der Gruppen $-CH_3$, $-CH_2.OH$, $-CHO$, $-CO_2H$ etc. ab. In ihren Eigenschaften erinnern Furan, Thiophen und Pyrrol vielfach an das Benzol. Insbesondere ist das Thiophen dem Benzol täuschend ähnlich, z. B. im Geruch und Siedepunkt, und seine Derivate zeigen mit den entsprechenden Benzolderivaten oft eine geradezu wunderbare Aehnlichkeit in physicalischer wie chemischer Beziehung.

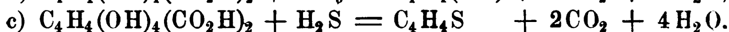
Furan, Pyrrol und Thiophen zeigen ferner unter einander viele Aehnlichkeit. Alle drei sieden bei relativ niedriger Temperatur (+ 32°, 131°, 84°), sind in Wasser wenig oder nicht löslich, leicht aber in Alkohol und Aether, und zeigen mehrere analoge Farbreactionen. So geben Pyrrol wie Thiophen und ihre Derivate beim Vermischen mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure meist intensiv violette bis blaue, mit Phenanthren-

chinon und Eisessig kirschrothe oder violette Färbungen. Die Pyrroldämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan carminroth (πυῤῥός, feuerroth), die Furoldämpfe smaragdgrün; die letzteren färben einen mit Xylidin- oder Anilinacetat befeuchteten Papierstreifen gleichfalls roth. Durch Salzsäure (Mineralsäuren) wird Furan in ein unlösliches, amorphes Pulver, Pyrrol desgleichen in ein unlösliches, amorphes, braunrothes Pulver verwandelt (Pyrrolroth); Thiophen hingegen wird nicht verändert. Die Derivate zeigen meist ein ähnliches Verhalten. Pyrrol hat zum Unterschied von den beiden anderen Verbindungen schwach basische Eigenschaften.

Bildung. 1. Aus Schleimsäure (s. S. 250), $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$. Dieselbe wird durch trockene Destillation in Brenzschleimsäure (Furancarbonsäure), $C_4H_3O(CO_2H)$, und diese durch Erhitzen mit Natronkalk in Furan übergeführt. Durch Einwirkung von Ammoniak (trockene Destillation des Ammoniaksalzes) gehen Schleimsäure und auch Brenzschleimsäure in Pyrrol, C_4H_5N, über. Durch Erhitzen von Schleimsäure mit Schwefelbaryum endlich entsteht Thiophenmonocarbonsäure und daraus Thiophen:


a) $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2 = C_4H_4O + 2CO_2 + 3H_2O$;


b) $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2 + NH_3 = C_4H_4(NH) + 2CO_2 + 4H_2O$;


c) $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2 + H_2S = C_4H_4S + 2CO_2 + 4H_2O$.

2. Aus Bernsteinsäure, $C_2H_4(CO_2H)_2$. Das Succinimid, $C_4H_4O_2(NH)$, liefert beim Glühen mit Zinkstaub Pyrrol; bernsteinsaures Natron beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid Thiophen (*Volhard-Erdmann*, B. **18**, 454).

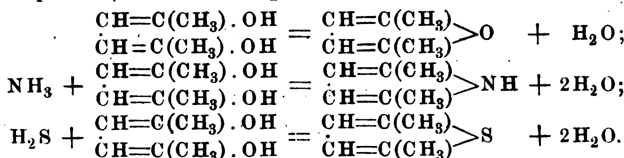
3. Aus Acetylen und Ammoniak entsteht in der Glühhitze Pyrrol; desgleichen beim Ueberleiten von Aethylen über glühenden Pyrit Thiophen.

4. Pyrrol entsteht aus Furan durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak (B. **20**, Ref. 221).

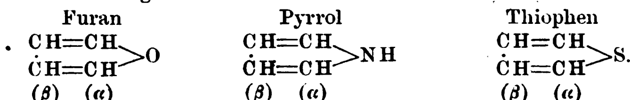
5. Aus Acetonylaceton, $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$ (S. 227), entsteht durch Wasserabspaltung Dimethylfuran (siehe Tabelle), beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Dimethylpyrrol, mit Phosphorpentasulfid endlich Dimethylthiophen (*Paal*, B. **18**, 58, 367 ff.; **20**, 1074).

Es verhält sich dabei so, als ob es zunächst in die isomere Verbindung $CH_3{-}C(OH){=}CH{-}CH{=}C(OH){-}CH_3$, gleich $\begin{matrix} CH{=}C(CH_3)(OH) \\ CH{=}C(CH_3)(OH) \end{matrix}$ übergehe. Unter dieser Annahme erscheint die Bildung des Dimethyl-

furans als einfache Anhydridbildung, jene des Dimethylpyrrols als Austausch von 2(OH) gegen NH (Imidbildung), endlich jene des Dimethylthiophens als Sulfidbildung [Austausch von 2(OH) gegen S], entsprechend den Gleichungen:



Hieraus folgen die **Constitutionsformeln**:



Dieselben erhalten eine Bestätigung durch die mehrfach beobachtete Fähigkeit dieser Substanzen, mit Brom oder Wasserstoff additionelle Verbindungen zu liefern (s. Pyrrolin).

Nach obigen Constitutionsformeln sind je zwei **isomere** Monoderivate dieser drei Substanzen, z. B. des Thiophens, möglich: 1) solche, bei denen ein dem Schwefel etc. benachbartes Wasserstoffatom (α), und 2) solche, bei denen ein quasi mittelständiges Wasserstoffatom (β) substituirt ist. Thatsächlich sind vielfach je zwei solche Isomere beobachtet worden; z. B. zwei Thiophensäuren (s. Tab.). Letztere treten zu scheinbar einheitlichen Mischkrystallen zusammen (*V. Meyer*, A. **236**, 200).

Furan.

Furan, C_4H_4O, findet sich im Fichtenholzöl, im Holztheervorlauf etc., und entsteht bei der Destillation von Zucker mit Kalk. Es bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von chloroformartigem Geruch und dem S.-P. 32°.

Methylfuran, *Sylvan*, $C_4H_3O(CH_3)$, findet sich gleichfalls im Fichtenholzöl und unter den Destillationsproducten des Zuckers mit Kalk. S.-P. 63°.

Dimethylfuran, $C_4H_2O(CH_3)_2$, entsteht neben den vorigen Verbindungen (und anscheinend Trimethylfuran) aus Zucker und Kalk. Bildung aus Acetonylaceton etc., s. o. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. S.-P. 94°. Wird durch concentrirte Säuren verharzt. Ist wieder rückwärts in Acetonylaceton überführbar.

Furol, *Furanaldehyd*, $C_5H_4O_2$ (*Döbereiner*), entsteht durch Einwirkung mässig concentrirter Schwefelsäure auf Kohlenhydrate, besonders glatt aus Arabinose und Xylose, von welchen es sich durch einfache Wasserabspaltung ableitet:



$$C_5H_{10}O_5 - 3\,H_2O = C_5H_4O_2,$$

und ist z. B. im Fuselöl enthalten. Angenehm riechendes, farbloses, an der Luft sich bräunendes Oel, S.-P. 162° von Aldehydcharakter. Reactionen: B. **20**, 540.

Methylfurol, $C_5H_3(CH_3)O_2$, bildet sich analog aus der der Arabinose homologen Rhamnose. Es ist dem Furol sehr ähnlich. Mit Alkohol und Schwefelsäure giebt es eine grüne, mit Anilinacetat eine orangerothe Färbung. S.-P. 182 bis 184°.

Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3$, $= C_4H_3O(CO_2H)$. Leicht sublimirende, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln oder Blättchen, Sm.-P. 134°, von der Benzoësäure ähnlichem Charakter.

Die Furanderivate nennt man auch häufig „Furfuran"derivate. Vgl. „Das Furfuran etc.", von *A. Bender*, Berlin, Gaertner 1889.

Pyrrol.

Das **Pyrrol** ist ein Bestandtheil des Steinkohlentheeröls (*Runge*) und des Knochenöls (*Anderson*). Bildung: s. v. S. und B. **19**, 3027. Es ist eine farblose Flüssigkeit vom S.-P. 131° und chloroformähnlichem Geruch. — Es ist als Base secundär. Sein Imidwasserstoff ist gegen Alkyl oder Acetyl, aber auch gegen Metalle ersetzbar.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin entsteht unter Sprengung des Ringes und Wasserstoffzufuhr das Dioxim des Bernsteinsäurealdehyds,

$$\begin{matrix} CH_2{-}CH{=}N.OH \\ CH_2{-}CH{=}N.OH \end{matrix},$$

welches bei der Reduction Tetramethylendiamin (s. d.) liefert (B. **22**, 1968). (Analog geht Dimethylpyrrol in Acetonylaceton-dioxim über.)

Aus Pyrrol und Kalium oder Aetzkali erhält man das

Pyrrolkalium, C_4H_4NK, eine weisse, durch Wasser sich rückwärts zersetzende Substanz, welche durch Einwirkung von Methylenjodid und Natriummethylat in Pyridin (s. d.) übergeht.

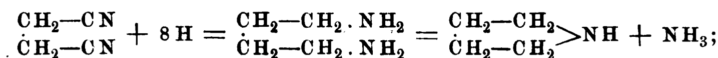
Durch Einwirkung von Jod und Alkali entsteht das

Tetrajodpyrrol, *Jodol*, $C_4J_4(NH)$, hellgelbe Blättchen, ein geruchloses Antisepticum von milderer Wirkung wie Jodoform.

Durch Zink und Eisessig entsteht aus Pyrrol das

Pyrrolin, $C_4H_6(NH)$, farblose Flüssigkeit, S.-P. 91°, secundäre starke Base; durch Erhitzen mit Jodwasserstoff wird diese weiter reducirt zu **Pyrrolidin**, $C_4H_8(NH)$, welches auch durch Einwirkung von Natrium auf Succinimid in Alkohol entsteht und eine farblose, stark alkalische, dem Piperidin ähnliche Base vom S.-P. 85 bis 88° bildet. Durch Behandeln mit Jodmethyl und Aetzkali entsteht hieraus Pyrrolylen, C_4H_6 (siehe S. 65).

Pyrrolidin entsteht synthetisch aus Aethylencyanid durch Behandeln mit Natrium und Alkohol:



$$\begin{matrix} CH_2-CN \\ CH_2-CN \end{matrix} + 8H = \begin{matrix} CH_2-CH_2.NH_2 \\ CH_2-CH_2.NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}{>}NH + NH_3;$$

es wird hiernach als „*Tetramethylenimin*“ bezeichnet (*Ladenburg*, B. **19**, 782; **20**, 442).

Methylpyrrol, $C_4H_3(CH_3)NH$, kommt in zwei isomeren Modificationen (α und β) im Knochenöl vor, desgl. das S. 306 besprochene **Dimethylpyrrol,** $C_4H_2(CH_3)_2NH$.

Das Anhydrid der α-**Pyrrolcarbonsäure,** $C_4H_3NH(CO_2H)$, **Pyrocoll,** C_5H_3NO, gelbliche Blättchen, entsteht bei der Destillation der Gelatine. Die Säure selbst bildet metallgrüne Prismen.

Tabelle der Pyrrolderivate: B. **20**, 2594.

Thiophen.

Das **Thiophen** (*V. Meyer*, B. **16**, 1465 ff.) ist gleichfalls im Steinkohlentheer vorhanden und ein ständiger Begleiter des Theerbenzols (zu z. B. 0,5 Proc.); desgleichen sind seine Homologen Thiotolen (Methylthiophen) und Thioxen (Dimethylthiophen) Begleiter des Theertoluols und -Xylols, u. s. f. Es besitzt fast gleichen Siedepunkt (84°) wie Benzol (80,4°), und wird von letzterem getrennt durch wiederholtes Ausschütteln mit wenig concentrirter Schwefelsäure, welche hauptsächlich Thiophen (zu Thiophensulfosäure) löst (vgl. B. **17**, 2641, 2852). Auch von anderen Reactionen (Jod, Brom) wird es stärker angegriffen als Benzol.

Man erhält Thiophen auch synthetisch beim Durchleiten von Aethylsulfid, $(C_2H_5)_2S$, durch glühende Röhren (*Kekulé*); ferner durch Erhitzen von Crotonsäure oder N.-Buttersäure, Paraldehyd, Erythrit, Aether etc. mit Phosphorpentasulfid (in geringer Menge).

Die Darstellung und die Eigenschaften der Thiophenderivate sind zum Theil fast buchstäblich diejenigen des Benzols. So kann man aus Thiophen und Salpetersäure ein **Nitrothiophen** (analog Nitrobenzol, s. d.) erhalten, und dies zu einem **Amidothiophen** reduciren; letzteres ist aber viel unbeständiger als das entsprechende Amidobenzol (Anilin).

Thiophensulfosäure, $C_4H_3S(SO_3H)$, spaltet sich beim Ueberhitzen mit Wasser in Thiophen und Schwefelsäure.

Durch Erhitzen von Lävulinsäure mit Phosphorpentasulfid entsteht das Phenol (s. d.) des Thiotolens, das **Thiotenol,** $C_4H_2S(CH_3)(OH)$ (B. **19**, 553).

Die blaue Färbung, welche beim Schütteln von thiophenhaltigem Benzol mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure eintritt, beruht auf der Bildung des blauen Farbstoffs **„Indophenin“,** $C_{12}H_7NOS$.

Ein Analogon des Thiophens mit fünf Kohlenstoffatomen wäre das **Penthiophen**, $CH_2\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}\right\rangle S$. Ein Methylderivat desselben ist neuerdings dargestellt worden; es zeigt ganz den Charakter und die Farbenreactionen des Thiophens, wird aber durch Kaliumpermanganat völlig zerstört.

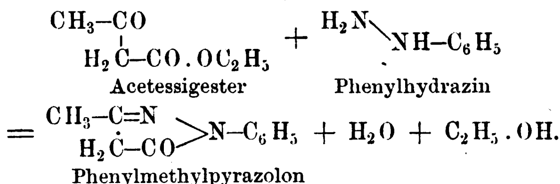
Vgl. *V. Meyer*: Die Thiophengruppe, Braunschweig 1888.

C. Azole: Pyrazole, Thiazole und verwandte Verbindungen.

Unter dem Namen Azole fasst man die folgenden Verbindungen zusammen:

1. *Pyrazole.*

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester erhält man unter Austritt von Wasser und Alkohol das *Phenylmethylpyrazolon*, $C_{10}H_{10}N_2O$. Dasselbe entsteht sehr wahrscheinlich nach folgender Reaction:



Es erscheint hiernach als ein Abkömmling des

Pyrazol, $\left.\begin{matrix}HC{=}N\\HC{=}CH\end{matrix}\right\rangle NH$, $= C_3H_4N_2$. Das Pyrazol entsteht theoretisch aus dem Pyrrol auf ähnliche Weise, durch Austausch von (CH) gegen N, wie das Pyridin aus dem Benzol.

Dargestellt worden ist es aus Epichlorhydrin durch Einwirkung von Hydrazin (B. **23**, 1103), wie auch aus Acetylendicarbonsäureester und Diazoessigäther nach complicirterer Reaction. (*E. Buchner*, B. **22**, 2165). Es ist eine schwache Base und bildet farblose Nadeln vom Sm.-P. 70^0 und dem S.-P. 187^0.

Durch Wasserstoffzufuhr leiten sich vom Pyrazol ab

Pyrazolin, $C_3H_6N_2$, und **Pyrazolidin**, $C_3H_8N_2$, welche beide seither nur in Derivaten bekannt sind.

Durch Austausch von zwei Atomen Wasserstoff gegen ein Atom Sauerstoff entsteht aus der Formel des Pyrazolins jene des

Pyrazolon, $\left.\begin{matrix}HC{=}N\\H_2C{-}CO\end{matrix}\right\rangle NH$, und aus dieser durch Eintritt von Phenyl und Methyl die obige Formel des

Phenylmethylpyrazolon. Dasselbe bildet derbe Prismen, schmilzt bei 127⁰ und siedet unzersetzt. Es löst sich als schwache Base in Säuren, und als Acetessigesterderivat in Alkalien; als letzteres enthält es noch die reactionsfähige Methylgruppe dieses Esters. Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol bildet es das

Phenyldimethylpyrazolon oder **Antipyrin,** $C_{11}H_{12}N_2O$, welches auch durch Einwirkung von Acetessigester auf Methylphenylhydrazin (s. d.) entsteht und daher die Constitutionsformel $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3-C-N(CH_3)}{HC-CO}\!>\!N-C_6H_5$ besitzt. Es krystallisirt in weissen Tafeln oder Blättchen vom Sm.-P. 113⁰, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid roth, durch salpetrige Säure blaugrün gefärbt wird. Es ist ein ausgezeichnetes Fiebermittel. (Vgl. *L. Knorr*, Ann. **238**, 137 ff.)

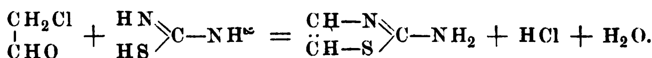
Alle dem Acetessigester ähnlich constituirten Verbindungen (β-Ketonsäuren, β-Ketonaldehyde, β-Diketone) geben mit Phenylhydrazin gleichfalls Derivate des Pyrazols.

Thiazole.

Thiazol, C_3H_3NS, gleich $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC-N}{HC-S}\!>\!CH$, leitet sich vom Thiophen in gleicher Weise wie Pyridin vom Benzol, durch Austausch von (CH) gegen N, ab, und erinnert wie seine Derivate in seinen Eigenschaften sehr an die Basen der Pyridinreihe. Es entsteht aus Amidothiazol (s. u.) durch Austausch der Amidogruppe gegen Wasserstoff, welcher sich in ähnlicher Weise wie der Uebergang des Anilins in Benzol (s. d.) bewirken lässt. Es bildet eine farblose Flüssigkeit vom S.-P. 117⁰, welche vom Pyridin kaum zu unterscheiden ist, als Base Salze bildet, gegen concentrirte Schwefelsäure fast unempfindlich ist u. s. f. (*Hantzsch*, *Popp*, A. **250**, 273).

Dimethylthiazol, $C_3H(CH_3)_2NS$, entsteht aus Monochloraceton und Acetothiamid (S. 190) durch Austritt von Wasser und Salzsäure. Es ist dem α-Lutidin (s. d.) sehr ähnlich.

Amidothiazol, $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC-N}{HC-S}\!>\!C.NH_2$, bildet sich durch Einwirkung von Monochloraldehyd (S. 146) auf Thioharnstoff:



$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2Cl}{CHO} + \genfrac{}{}{0pt}{}{HN}{HS}\!>\!C-NH^{\prime\prime} = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH-N}{CH-S}\!>\!C-NH_2 + HCl + H_2O.$$

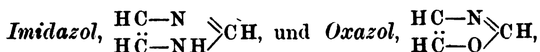
Thioharnstoff, Pseudoform.

Aus dieser und ähnlichen Bildungsweisen folgt die Constitution der Thiazole.

Amidothiazol ist eine Base von vollkommen „aromatischem" Charakter, wie das Anilin (s. d.). (Vgl. *Hantzsch* und seine *Schüler*, A. **249**, 1, 7, 31 etc.; A. **250**, 257 ff.)

3. *Imidazole, Oxazole.*

Den vorbesprochenen analoge Verbindungen leiten sich vom



$$\textit{Imidazol}, \begin{matrix} HC-N \\ \ddot{H}C-NH \end{matrix} \!\!>\! CH, \text{ und } \textit{Oxazol}, \begin{matrix} HC-N \\ \ddot{H}C-O \end{matrix} \!\!>\! CH,$$

ab, welche Verbindungen sich zum Thiazol verhalten wie Pyrrol und Furan zum Thiophen.

Imidazol, *Glyoxalin*, $C_3H_4N_2$, entsteht durch Einwirkung concentrirten Ammoniaks auf Glyoxal; es ist eine starke Base von schwach fischartigem Geruch. Es ist isomer mit Pyrazol.

Derivate: *Wallach*, Ann. **184**, 1 („Oxaläthylin" etc.); B. **13**, 511; ferner B. **22**, 568 und 1353.

Auch das Alloxan kann als ein Imidazolderivat aufgefasst werden.

II. Classe: Chemie der Benzolderivate.

XVI. Allgemeines und Theorie.

Die in den Abschnitten I bis XIV besprochenen Verbindungen sind aus den homologen Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n+2}$, $C_n H_{2n}$, $C_n H_{2n-2}$ etc. durch Austausch von Wasserstoff gegen Halogen, Hydroxyl resp. Sauerstoff, Amid, Carboxyl u. s. w. ableitbar. Da nun aber alle genannten Kohlenwasserstoffe auch als Abkömmlinge des Methans betrachtet werden können [so $C_2H_6 = CH_3(CH_3)$ = Methylmethan, $C_3H_8 = CH_2(CH_3)_2$ = Dimethylmethan, $C_2H_4 = CH_2 : CH_2$ = Methylenmethan, $C_2H_2 = CH : CH$ = Methinmethan etc.], so kann man die bis jetzt behandelten Verbindungen als *Methanderivate* bezeichnen.

An diese erste Classe organischer Verbindungen reiht sich als zweite grosse Classe diejenige der *aromatischen Verbindungen* oder *Benzolderivate* an. Ersterer Name ist historisch, aber nicht sachlich begründet, da sowohl angenehm aromatisch als widerwärtig riechende Verbindungen sich in beiden Classen finden. Als Benzolderivate bezeichnet man die Glieder dieser Classe, weil sie sich in ganz ähnlicher Weise von dem Kohlenwasserstoff C_6H_6, *Benzol* (und complicirteren Kohlenwasserstoffen, die selbst wieder Benzolderivate sind: Naphtalin, Anthracen u. a.), ableiten, wie die Methanderivate vom Methan.

Das Benzol ist, wie seine Formel C_6H_6 zeigt, eine weit wasserstoffärmere Verbindung wie die Paraffine; so unterscheidet es sich vom Hexan, C_6H_{14}, durch den Mindergehalt von acht Wasserstoffatomen. Dem entsprechend sind alle Benzolderivate weit *wasserstoffärmer* resp. *kohlenstoffreicher* als die analogen Me-

thanderivate: man vergl. Benzoësäure, $C_7H_6O_2$, mit Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$; Anilin, C_6H_7N, mit Aethylamin, C_2H_7N, u. s. f.

Die Wasserstoffatome des Benzols sind wie jene des Methans ersetzbar gegen die verschiedensten Elemente und Atomgruppen. Durch Halogeneintritt entstehen die Substitutionsproducte, durch Eintritt von NH_2 die aromatischen Basen, von OH die Phenole, von NO_2 die Nitroverbindungen, von CH_3 etc. die Homologen des Benzols; ferner giebt es aromatische Alkohole, Aldehyde, Säuren etc. Siehe die Uebersicht a. f. S.

Die eintretenden Gruppen nennt man, zumal wenn sie an einander gereihte Kohlenstoffatome enthalten, *Seitenketten* des Benzols.

Diese Benzolderivate sind in ihren Eigenschaften theilweise den analog zusammengesetzten Methanderivaten vollkommen analog, theilweise bieten sie auch neue und eigenartige Verhältnisse dar (s. S. 314, 328 ff.).

Man unterscheidet die Benzolderivate als *Mono-*, *Bi-*, *Tri-* etc. *-Derivate*, je nachdem ob im Benzol ein, oder zwei, oder mehr Wasserstoffatome gegen die genannten Elemente oder Gruppen ersetzt sind. So sind z. B. (s. Tab.) Toluol und Chlorbenzol Monoderivate, Dimethylbenzol und Dichlorbenzol Biderivate u. s. f. Wie bei den mehrwerthigen Alkoholen und Säuren ist es nicht erforderlich, dass die eintretenden Gruppen unter einander gleich sind, man kennt vielmehr unzählige Verbindungen mit mehreren verschiedenen Substituenten (s. Tab.). Derartige Verbindungen haben dann meist den Partialcharakter aller derjenigen Monoderivate, welche aus dem Benzol durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen einen dieser Substituenten hervorgehen.

Alle Benzolderivate können durch *relativ einfache Reactionen* in *Benzol* selbst oder nahe *Abkömmlinge* desselben *übergeführt* werden. So geben alle Carbonsäuren des Benzols (Benzoësäure, Phtalsäure, Mellithsäure etc.) bei der Destillation mit Kalk Benzol; andere Säuren, wie Salicylsäure, durch Kohlensäureabspaltung Phenol u. s. f. Letzteres kann durch Destillation über Zinkstaub in Benzol umgewandelt werden. Die Homologen des Benzols gehen durch Oxydation in Carbonsäuren desselben, und diese durch Erhitzen mit Kalk in Benzol selbst über u. s. f.

Die Beziehung der Benzolderivate zu ihrer Muttersubstanz ist also eine sehr enge.

Dies ist besonders darum bemerkenswerth, weil die Atomgruppirung C_6H_6 bereits ein ziemlich complicirtes Molecül bildet, und weil das Benzol seinerseits nicht auf einen einfacheren Kohlenwasserstoff von 5, 4 oder 3 Kohlenstoffatomen zurückgeführt werden kann (so führt die Oxydation des Benzols, die nur schwer erfolgt, gleich zu Kohlensäure oder ähnlichen einfachen organischen Säuren).

Uebersicht über einige Benzolderivate.

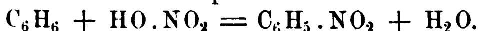
$C_6H_5—CH_3$ Methylbenzol = Toluol	$C_6H_4(CH_3)_2$ Dimethylbenzole = Xylole	$C_6H_3(CH_3)_3$ Trimethylbenzole
$C_6H_5—Cl$ Chlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$ Dichlorbenzole	$C_6H_3Cl_3$ Trichlorbenzole
$C_6H_5—OH$ Phenol	$C_6H_4(OH)_2$ Resorcin etc.	$C_6H_3(OH)_3$ Pyrogallol etc.
$C_6H_5—CH_2.OH$ Benzylalkohol		
$C_6H_5.NO_2$ Nitrobenzol	$C_6H_4(NO_2)_2$ Dinitrobenzole	$C_6H_3(NO_2)_2(OH)$ Dinitrophenole
$C_6H_5—NH_2$ Anilin	$C_6H_4(NH_2)_2$ Phenylendiamine	$C_6H_3(NH_2)_3$ Triamidobenzole
$C_6H_5—SO_3H$ Benzolsulfosäure	$C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$ Sulfanilsäure etc.	$C_6H_3(SO_3H)_3$ Benzoltrisulfosäure
$C_6H_5—CHO$ Benzaldehyd		
$C_6H_5—CO_2H$ Benzoësäure	$C_6H_4(CO_2H)_2$ Phtalsäuren	$C_6H_3(CO_2H)_3$ Hemimellithsäure etc.
$C_6H_5—CN$ Benzonitril	$C_6H_4(OH)(CO_2H)$ Salicylsäure	

Die Benzolderivate sind unter einander durch die *mannigfaltigsten Reactionen verknüpft.* Die Nitrogruppe ist leicht in Amid umwandelbar, letzteres gegen Halogen, Wasserstoff, Hydroxyl, ferner Halogen gegen Methyl oder Carboxyl austauschbar u. s. f.

Unterschiede zwischen Benzol- und Fett-Kohlenwasserstoffen.

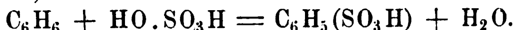
Das Benzol unterscheidet sich von den Fettkohlenwasserstoffen besonders durch folgende Reactionen:

1. Mit concentrirter Salpetersäure bildet es Nitrobenzol:



$$C_6H_6 + HO.NO_2 = C_6H_5.NO_2 + H_2O.$$

2. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht **Benzolsulfosäure** (s. d.):



$$C_6H_6 + HO.SO_3H = C_6H_5(SO_3H) + H_2O.$$

In gleicher Weise sind *fast alle Benzolderivate* fähig, in meist glatter Reaction *Nitroverbindungen* und *Sulfosäuren* zu bilden.

Die Paraffine werden bekanntlich durch concentrirte Salpetersäure oder Schwefelsäure nicht oder nur sehr schwer angegriffen; die Olefine bilden mit letzterer Additionsproducte ohne Wasseraustritt.

3. Die Homologen des Benzols unterscheiden sich von den Paraffinen wesentlich durch ihre Oxydationsfähigkeit; während oxydirende Mittel letztere nur schwer angreifen, werden erstere dadurch leicht zu Benzolcarbonsäuren oxydirt.

4. Die Halogenverbindungen C_6H_5X sind weniger reactionsfähig, die Hydroxylverbindungen, z. B. $C_6H_5(OH)$, von mehr saurer Natur als die entsprechenden Fettkörper.

Die Gruppe C_6H_5, *Phenyl*, unterscheidet sich daher von der Aethylgruppe C_2H_5 dadurch, dass sie einen stärker sauren Charakter besitzt, „negativer" ist (vgl. *V. Meyer*, B. **20**, 534, 2944; A. **250**, 118).

5. Diazoverbindungen sind (fast) nur in der aromatischen Reihe bekannt u. s. f. Siehe auch oben S. 312.

Charakteristisch für die Benzolderivate sind ihre

Isomerieverhältnisse.

1. Während sich von jedem Hexan, C_6H_{14}, theoretisch wie thatsächlich schon mehrere isomere Monoderivate ableiten, *vermag das Benzol stets nur* **ein einziges Monoderivat** *zu bilden;* isomere Monoderivate des Benzols sind unbekannt. *Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind also „gleichwerthig".*

Beweis der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome.

Die Wasserstoffatome seien mit a, b, c, d, e und f bezeichnet.

1. Das **Phenol**, $C_6H_5(OH)$, dessen Hydroxyl an die Stelle des Wasserstoffatoms a getreten sein möge, lässt sich in Brombenzol, C_6H_5Br, und dieses in **Benzoësäure**, $C_6H_5(CO_2H)$, überführen. In letzterer hat daher das Carboxyl auch die Stellung a (d. h. ersetzt das Wasserstoffatom a).

2. Die drei existirenden Oxybenzoësäuren, $C_6H_4(OH)(CO_2H)$, sind theils aus der Benzoësäure darstellbar, theils in diese überführbar. Auch ihr Carboxyl nimmt also die Stellung a ein. Ihre Hydroxyle müssen sich also an der Stelle anderer Wasserstoffatome befinden. Diese seien beliebig b, c und d.

3. Die Oxybenzoësäuren vermögen Kohlensäure abzuspalten [$C_6H_4(OH)(CO_2H) = C_6H_5(OH) + CO_2$] und liefern dabei alle drei (*dasselbe*) Phenol, $C_6H_5.OH$. Da dieses das Hydroxyl (nach 1) in a enthält, andererseits das Hydroxyl in den Oxybenzoësäuren die Wasserstoffatome b, c und d ersetzte (nach 2), so sind die Wasserstoffatome a, b, c und d gleichwerthig.

4. Nun sind, wie S. 317 darzulegen, zu *je einem Wasserstoffatom zwei Paare* von *gleichartig gebundenen* („symmetrischen") *Wasserstoffatomen* vorhanden, d. h. solche, von welchen entweder das eine oder das andere durch irgend welche Atomgruppen vertreten werden kann, ohne dass verschiedene Substanzen entstehen. Ein solches Paar kann nicht unter den in a, b, c und d stehenden enthalten sein, weil sonst nicht drei verschiedene Oxybenzoësäuren existiren könnten. Es können also nur die beiden restirenden Wasserstoffatome, e und f, sein, welche mit je einem der vorigen zu a symmetrisch gebunden, also diesen gleichwerthig sind; d. h. etwa e = c, f = b. Da nun a = b = c = d, so sind sämmtliche sechs Wasserstoffatome gleichwerthig (*Ladenburg*, B. 7, 1684).

2. Werden im Benzol hingegen *zwei* Wasserstoffatome gegen andere Elemente oder Gruppen ersetzt, so dass **Biderivate** entstehen, so existiren diese in **drei verschiedenen isomeren** Arten. So giebt es drei Dichlorbenzole, $C_6H_4Cl_2$, drei Diamidobenzole, $C_6H_4(NH_2)_2$, drei Dimethylbenzole, $C_6H_4(CH_3)_2$, drei Oxybenzoësäuren, $C_6H_4(OH)(CO_2H)$ (s. Tab. 314) u. s. w.

Man kann sogar *beweisen*, dass überhaupt *nur je drei isomere Biderivate* des Benzols *existiren können*.

Es lässt sich nämlich zeigen, dass zu jedem Wasserstoffatom des Benzols, z. B. zu a, zwei Paare anderer Wasserstoffatome, z. B. b und f, c und e, symmetrisch gebunden sind, so dass es keinen Unterschied macht, ob, wenn a besetzt ist, das zweite Substituens an die Stelle des einen oder des anderen der symmetrisch gebundenen Wasserstoffatome tritt. Nach obiger Bezeichnung ist also ab = af, und ebenso ac = ae. Hingegen sind die Bindungsarten ab und ac nicht gleichartig, sondern repräsentiren Isomere. Die Bindungsweise ad, der einzige übrige Fall, stellt das dritte Isomere vor.

Beweise, dass zu einem Wasserstoffatom (a) zwei Paare von symmetrisch gebundenen anderen Wasserstoffatomen existiren,

sind von verschiedenen Seiten, zumal von *Ladenburg*, erbracht worden. Einer derselben sei hier skizzirt.

1. Nach *Hübner* und *Petermann* (Ann. **149**, 129; vergl. auch *Hübner*, Ann. **222**, 67, 166) liefert die durch Bromirung von Benzoësäure gewonnene (sog. Meta-) Brombenzoësäure (deren Bromatom in c, Carboxyl in a stehen möge) mit Salpetersäure zwei Nitrobrombenzoësäuren, $C_6H_3Br(NO_2)(CO_2H)$ (NO_2 etwa in b und f). Diese gehen durch nascirenden Wasserstoff in dieselbe (sog. Ortho-) Amidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$, über (Reduction von NO_2 zu NH_2 und Rückwärtssubstitution). Da dieselbe Amidobenzoësäure entsteht, während doch die zwei Nitrogruppen in den beiden Nitrobrombenzoësäuren wegen der Verschiedenheit der letzteren an Stelle zweier verschiedenen Wasserstoffatome (b und f) sich befinden müssen, so folgt daraus, dass diese letzteren zu dem Wasserstoffatom a symmetrisch gebunden sind; d. h. ab = af.

2. In analoger Weise liefert die Oxybenzoësäure, welche aus der eben besprochenen Amidobenzoësäure darstellbar ist (die Salicylsäure), zwei Nitroderivate, $C_6H_3(OH)(NO_2)(CO_2H)$. Wenn man aber in diesen das Hydroxyl (was auf Umwegen möglich ist) gegen Wasserstoff ersetzt, so sind die entstehenden Nitrobenzoësäuren, $C_6H_4(NO_2)(CO_2H)$, identisch, also die Wasserstoffatome, welche durch NO_2 ersetzt sind, in symmetrischer Stellung zu a. Wenn man nun diese Nitrobenzoësäure zu Amidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$, reducirt, so erhält man nicht die obige (Ortho-) Amidosäure ab, = af, sondern eine isomere. Die Nitrogruppen der Nitrosäuren können also nicht an der Stelle b = f, sondern müssen an Stelle zweier anderen Wasserstoffatome (etwa c und e) sich befinden, welche also gleichfalls zu a symmetrisch stehen; d. h. ac = ae (*Hübner*, Ann. **195**, 4 ff.).

Mithin sind zum Wasserstoffatom a zwei Paare von Wasserstoffatomen symmetrisch gebunden: ab = af; ac = ae. Als dritte Bindungsweise bleibt nunmehr nur die folgende übrig: ad; das sechste Wasserstoffatom d steht dem ersten (a) gegenüber in „vereinzelter“ Stellung.

Vergl. „*Ladenburg*, Theorie der aromatischen Verbindungen“, Braunschweig 1876; *Wroblewsky*, Ann. **168**, 153; **192**, 196; B. **8**, 573; **9**, 1055; **18**, Ref. 148.

Bei obigen Betrachtungen ist angenommen worden, dass beim Uebergang der einen Verbindung in die andere durch Austausch von Atomen oder Atomgruppen (NO_2 gegen NH_2, OH gegen H) dieser Austausch ohne gleichzeitigen Eintritt sog.

„molecularer Umlagerungen“ (s. S. 174) verlaufe. Man kann dies für eine Reihe von Reactionen, welche verhältnissmässig glatt und bei niedriger Temperatur verlaufen, unbedenklich annehmen, wie vielfache Erfahrung gezeigt hat. Die Fälle, wo moleculare Umlagerungen eintreten, sind bekannt.

Umlagerungen treten besonders bei höherer Temperatur ein; so entsteht durch Erhitzen des ortho-oxybenzoësauren (salicylsauren) Kalis auf 220° das Kalisalz der Para-Säure; die drei isomeren Brombenzolsulfosäuren, $C_6H_4Br(SO_3H)$, und die drei Bromphenole, $C_6H_4Br(OH)$, liefern beim Schmelzen mit Kali statt der drei zugehörigen Dioxybenzole, $C_6H_4(OH)_2$, nur dasjenige der Meta-reihe (Resorcin); die Ortho-Phenolsulfosäure, $C_6H_4(OH)SO_3H$, verwandelt sich beim Erhitzen in die Para-Säure u. s. f.

Derartige Reactionen sind wahrscheinlich durch eine successive Anlagerung und Abspaltung von Atomen oder Atomgruppen bedingt.

Ortho-, Meta-, Para-Biderivate.

So wie man die Monoderivate des Benzols in einander überführen kann (s. S. 314), so kann man auch aus einem Biderivat, z. B. $C_6H_4(NO_2)_2$, andere Biderivate, z. B. $C_6H_4(NH_2)_2$, darstellen. Da nun die Biderivate des Benzols jedesmal in drei isomeren Modificationen existiren, so ordnen sie sich nach ihrer Zusammengehörigkeit und Ueberführbarkeit in drei grosse Classen. Innerhalb jeder solchen Classe sind die einzelnen Glieder durch die verschiedensten Reactionen mit einander verbunden.

Diese drei Classen von Biderivaten nennt man — in Anlehnung an einen von *Körner* aus jetzt nicht mehr zutreffenden Gründen gemachten Vorschlag — Ortho-, Meta- und Para-Verbindungen, und bezeichnet sie kurzweg mit den Buchstaben o-, m- und p-. So ist z. B. o-Diamidobenzol dasjenige, welches aus o-Dinitrobenzol durch Reduction entsteht. Es lässt sich experimentell nachweisen (s. S. 322), dass die Ortho- und Metastellungen der Wasserstoffatome diejenigen sind, welche im Molecül paarweise vorhanden sind, während der Para-stellung keine symmetrische Stellung entspricht. Desgleichen sind zur weiteren Unterscheidung der Ortho- und Meta-Verbindungen experimentelle Anhaltspunkte vorhanden (s. S. 323).

Isomere Tri- etc. -derivate.

Von Triderivaten des Benzols, $C_6H_3X_3$, sind, wenn die drei Substituenten gleich sind, stets — wie bei den Biderivaten — drei Isomere bekannt, welche man aus theoretischen Gründen (S. 321) als v-, s- und a-Verbindungen unterscheidet.

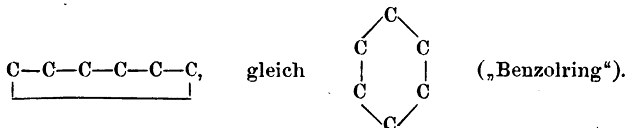
Sind aber nur zwei der Substituenten gleich, so giebt es sechs, sind alle ungleich, zehn Isomere. Der Tetraderivate, $C_6H_2X_4$, giebt es bei gleichen Substituenten wiederum je drei, der Pentaderivate, C_6HX_5, und der Hexaderivate, C_6X_6, nur je eines (dem entsprechend, dass man sie umgekehrt als Di- oder Monoderivate eines ganz substituirten Benzols, resp. als ein solches selbst, auffassen kann). Sind die Substituenten ungleich, so sind viele Isomeriefälle bekannt.

Constitution des Benzols; Benzoltheorie.

Die dermaligen Anschauungen über die Constitution des Benzols und seiner Derivate beruhen hauptsächlich auf der Benzoltheorie *Kekulé's* (1865), welche wegen der Eleganz, mit welcher sie die bekannten Thatsachen erklärt, fast allgemeine Anerkennung gefunden hat. Seit ihrer Aufstellung („*Kekulé*, Lehrbuch der organischen Chemie“ II, 493; Ann. **137**, 129) ist dieselbe durch zahllose Untersuchungen weiter gestützt und begründet worden. Ihre Hauptpunkte sind die folgenden:

1. Die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols und die Existenz je dreier isomerer Biderivate wäre nicht verständlich, wenn man ihm nach Analogie der Fettkörper eine offene Kohlenstoff-atomkette zuschreiben wollte.

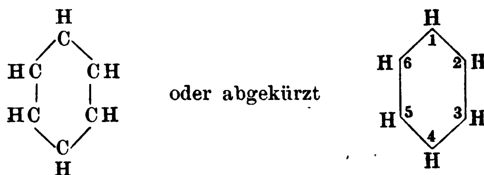
Die Forderung, dass die Wasserstoffatome des Benzols völlig gleichartig gebunden sein müssen, kann hingegen sofort erfüllt werden, wenn man annimmt, dass das erste und letzte Kohlenstoffatom der aus sechs Atomen bestehenden Kette völlig ebenso mit einander verbunden sind, wie alle anderen Atome unter einander; d. h. dass die Atome eine „*geschlossene Kette*“ (s. S. 20 und 55), einen „*Ring*“ bilden, entsprechend dem Schema:



Da die Kohlenstoffatome bei dieser Bindungsweise alle gleichartig gruppirt sind, so können auch die sechs Wasserstoffatome von ihnen ganz symmetrisch gebunden werden.

2. Die weitere Bedingung, dass die aufzustellende Benzolformel die Existenz je dreier isomerer Biderivate erklärbar macht, wird nur dann erfüllt, wenn jedes Kohlenstoffatom ein Atom Wasserstoff bindet, also sechs CH-gruppen ringförmig zusammenhängen.

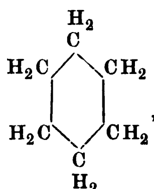
Lässt man zunächst die Frage ausser Betracht, wie die Kohlenstoffatome mit ihren jedesmaligen vierten Affinitäten zusammentreten, so erhält man für das Benzol die schematische Formel:



Dieses „Sechseckschema“ wird wegen der darin zum Ausdruck gelangenden völligen Symmetrie häufig benutzt.

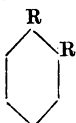
3. Zu der Anschauung, dass die Kohlenstoffatome des Benzols eine geschlossene Kette bilden, gelangt man auch auf folgendem Wege. Das Benzol und seine Derivate sind, wenn gleich meist weit schwerer als beispielsweise Aethylen, *additionsfähig*, und vermögen je nach den Bedingungen *zwei*, *vier* oder *sechs Atome Wasserstoff* oder *Chlor* oder *Brom* aufzunehmen. So bildet z. B. das Benzol bei anhaltender Behandlung mit Jodwasserstoff Hexahydrobenzol, C_6H_{12}; die Phtalsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$, bilden Di-, Tetra- resp. Hexahydrophtalsäuren etc. (siehe diese). Die entstandenen Hexahydroverbindungen vermögen nun nicht nur *keinen* Wasserstoff (Halogen etc.) mehr zu binden (s. hierzu S. 329), sondern *geben* sogar durch Oxydation die addirten Atome *leicht wieder* ab. Analog verbindet sich das Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, in keiner Weise mehr mit Wasserstoff oder Chlor, spaltet vielmehr leicht 3 Mol. Chlorwasserstoff ab. Hierin unterscheiden sich die besprochenen Verbindungen sehr wesentlich von den Olefinen resp. deren Derivaten, mit denen sie isomer sind.

Die Unfähigkeit des Hexahydrobenzols zu weiterer Wasserstoffaufnahme führt ungezwungen zu folgender Constitutionsformel:

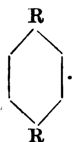


nach welcher es als *Hexamethylen*, $(CH_2)_6$, oder „*R-Hexylen*“ erscheint.

4. Das obige Benzolschema gestattet eine sehr einfache *Erklärung* der Thatsache, dass zu je einem Kohlenstoffatom (1) *zwei Paare symmetrisch gebundener Kohlenstoffatome* (2 und 6, sowie 3 und 5) existiren, und dass eine Art von Stellung (1 zu 4) im Molecül nur einmal vorkommt. Die Existenz je *dreier Biderivate* erklärt sich somit gleichfalls sehr *einfach*; denn es erscheinen nur folgende drei Arten von Biderivaten möglich: 1. solche, deren Substituenten (R) an „benachbarte“ Kohlenstoffatome (1,2 = 1,6), 2. solche, deren Substituenten an zwei durch ein drittes „getrennte“ Kohlenstoffatome (1,3 = 1,5), und 3. solche, deren Substituenten an zwei „gegenüberstehende“ Kohlenstoffatome (1 und 4) gebunden sind. Man bezeichnet diese drei Arten von Isomeren kurzweg folgendermaassen:



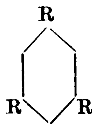




Ferner findet die Existenz isomerer *Tri*- etc. -derivate des Benzols durch das Benzolschema sehr einleuchtende Erklärung. Bei gleichen Substituenten (R) sind für die Triderivate z. B. folgende Fälle möglich:







Stellung: „vicinal“ = [v] „asymmetrisch“ = [a] „symmetrisch“ = [s].
„benachbart“ „getrennt“

Charakterisirung der Ortho-, Meta- und Para-Biderivate. Ortsbestimmung.

1. Die o-, m- und p-Verbindungen sind innerhalb jeder einzelnen Classe durch ihre genetische Zusammengehörigkeit (s. S. 318) charakterisirt.

2. Die S. 317, sub 1. besprochene, aus den zwei Nitro-(meta-) brombenzoësäuren entstehende Amidobenzoësäure (Sm.-P. 145°) gehört in die Classe der sog. Ortho-, die daselbst sub 2. erwähnte, aus den zwei Nitro-(ortho-)oxybenzoësäuren darstellbare Amidobenzoësäure (Sm.-P. 174°) in die Classe der sog. Meta-Verbindungen. Folglich sind die *Ortho-* wie die *Meta*-Stellungen *solche, welche sich im Molecül zweimal finden*, entsprechend der Bezeichnung S. 316: ab = af, ac = ae. Daher ist die dritte, den beiden obigen isomere Amidobenzoësäure (Sm.-P. 187°) eine Paraverbindung, und ebenso jedes durch glatte Reaction aus ihr darstellbare oder in sie überführbare andere Biderivat.

Hierdurch sind die *Para-Biderivate* charakterisirt als *diejenigen, deren Substituenten-Stellung* (ad, S. 318) *sich im Benzolmolecül nur einmal findet.*

3. *Unabhängig von der Theorie* lassen sich die o-, m- und p-Verbindungen experimentell noch weiter charakterisiren. Von den *Parabiderivaten* leitet sich durch Ersetzung eines dritten Wasserstoffatoms gegen einen Substituenten stets *nur ein einziges* Triderivat, von den *Orthobiderivaten* leiten sich hingegen *zwei*, von den *Metabiderivaten* endlich sogar *drei* Triderivate ($C_6H_3R_3$ oder $C_6H_3R_2R'$) ab. Vorausgesetzt ist hierbei, dass die Biderivate gleiche Substituenten enthalten.

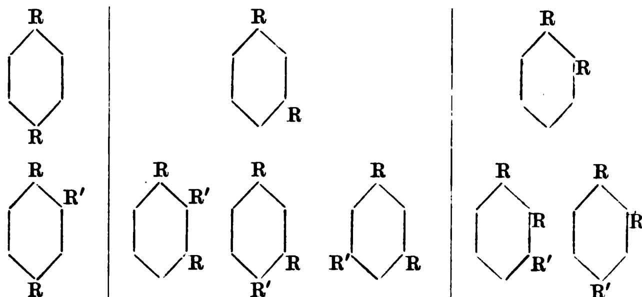
So entspricht einem der drei Dibrombenzole, $C_6H_4Br_2$, dem festen, Sm.-P. 89°, nur ein einziges Tribrombenzol, $C_6H_3Br_3$; einem anderen, Sm.-P. — 1°, S.-P. 224°, hingegen entsprechen zwei, und dem dritten (flüssig, S.-P. 219°) drei verschiedene Tribrombenzole (*Körner*). Das Gleiche gilt für die durch Eintritt von NO_2 entstehenden (sechs) Nitrodibrombenzole, $C_6H_3Br_2(NO_2)$. Das erste der Dibrombenzole ist eine Para-, das zweite eine Ortho-, das dritte eine Meta-Verbindung. Ganz analoge Beziehungen existiren zwischen den drei isomeren Diamidobenzolen, $C_6H_4(NH_2)_2$, und den sechs sich von ihnen ableitenden Diamidobenzoësäuren, $C_6H_3(NH_2)_2(CO_2H)$ (*Griess*, B. **7**, 1223); zwischen den drei Xylolen, $C_6H_4(CH_3)_2$, und den sechs Nitroxylolen (*Nölting*, B. **18**, 2687), sowie zwischen den drei Phtalsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$, und den sechs Oxyphtalsäuren, $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$.

Stellt man die eine gleiche Anzahl von Triderivaten liefernden Biderivate zusammen, so findet sich, dass sie auch jedesmal ein und derselben (o-, m-, p-) Classe angehören, also in einander überführbar sind.

4. Bei der grossen Uebereinstimmung zwischen den Thatsachen und der Theorie bezüglich der Existenz isomerer Bi- etc. -derivate hat die Aufgabe einen grossen Reiz gewonnen, zu ermitteln, welche der drei Bindungsarten 1,2 (= 1,6), 1,3 (= 1,5) und 1,4 den Ortho-, den Meta- und den Para-Biderivaten zukommt („*Ortsbestimmung*").

Diese Aufgabe ist zunächst bezüglich der *Para*verbindungen einfach zu lösen. Das Kohlenstoffatom 4 nimmt zum Kohlenstoffatom 1 eine vereinzelte Stellung ein, d. h. es existirt kein symmetrisch zu 4 an 1 gebundenes Kohlenstoffatom. Daher sind die Paraverbindungen = **1,4**-Verbindungen.

5. Ferner lässt sich aus dem Benzolschema leicht ableiten und ist aus der folgenden Zusammenstellung ohne Weiteres ersichtlich, dass, bei gleichen Substituenten, von einem 1,4-Biderivat nur ein einziges, von einem 1,2-Derivat zwei, von einem 1,3-Derivat drei verschiedene Triderivate ableitbar sind (welche, im Fall der dritte Substituent von den beiden ersten verschieden, alle ungleich, anderenfalls z. Th. mit einander identisch sind):



Die *Para-derivate sind daher als* **1,4-**, *die Meta- als* **1,3-**, *die Orthoderivate als* **1,2**-*Verbindungen zu bezeichnen* (*Körner;* siehe *Ladenburg's* cit. Broschüre).

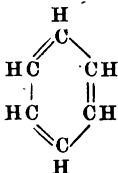
6. Zu gleichem Resultat haben andere Argumente geführt, die z. Th. dem *Körner*'schen Beweise zeitlich vorangegangen sind. Man vergl. *Ladenburg's* Beweis der schon von *Baeyer* vermutheten symmetrischen Natur des Mesitylens (= 1, 3, 5), aus welchem für das aus letzterem darstellbare Metaxylol die Stellung 1,3 folgt (A. **179**, 163); *Graebe's* Argumentationen bezüglich der Constitution 1,2 der

gewöhnlichen Phtalsäure wegen ihrer Bildung aus Naphtalin (A. **149**, 22) u. s. f.

7. Die Ortsbestimmung der Triderivate beruht auf derjenigen der Biderivate, welche in jene überführbar sind oder umgekehrt. Liefert z. B. sowohl das 1,2- wie das 1,4-Nitrotoluol, $C_6H_4(CH_3)(NO_2)$, bei Einführung einer zweiten Nitrogruppe ein und dasselbe Dinitrotoluol, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$, so wird in diesem das Methyl zur einen Nitrogruppe in Ortho-, zur anderen in Parastellung sich befinden, es wird also eine 1-, 2-, 4- oder (a)-Verbindung sein.

Specielle Benzolformeln.

Das seither benutzte Benzolschema disponirt nur über drei Affinitäten jedes Kohlenstoffatoms. Die jedesmalige vierte Affinität dient nach *Kekulé* dazu, um drei Kohlenstoffatompaare nochmals mit einander zu verbinden, so dass die Kohlenstoffatome abwechselnd einfach und doppelt an einander gebunden sind, entsprechend der Formel:



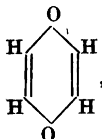
Diese Formel steht mit den Bildungsweisen des Benzols und Trimethylbenzols aus Acetylen und Aceton (s. u.), mit seinen Beziehungen zum Naphtalin (s. d.) und besonders mit seiner und seiner Derivate Fähigkeit, additionelle Verbindungen (s. o. S. 320) zu bilden, in bester Uebereinstimmung. Bei der Anlagerung von Wasserstoff, Chlor etc. ist der Vorgang hiernach derselbe wie bei der Vereinigung von Aethylen mit diesen Elementen, und es können im Ganzen sechs einwerthige Atome aufgenommen werden.

Nur erscheint es nicht als selbstverständlich, dass die Bindung 1,2 gleich 1,6 ist, da die beiden benachbarten Kohlenstoffatome in ersterem Falle durch eine einfache, in letzterem durch eine doppelte Bindung zusammenhängen. Man vergleiche *A. Kekulé*, Ann. **162**, 86.

Ausser der Benzolformel *Kekulé's* sind noch manche andere aufgestellt worden. Nach *Claus* und *Körner* wären die Kohlenstoffatome 1 und 4, 2 und 5, 3 und 6 quasi diagonal mit einander verbunden (Diagonalformel; erklärt nicht die Existenz dreier Biderivate); nach *Dewar* wäre 1 an 4 einfach, ferner 2 an 3, desgl. 5 an 6 doppelt gebunden; nach *Ladenburg* bestände je eine Bindung zwischen 1 und 4,

2 und 6, und 3 und 5 (**Prismenformel**, *Ladenburg*, l. c.; A. **172**, 331; B. **23**, 1007; vgl. hierzu *Baeyer*, B. **19**, 1797).

Mit der Ermittelung einer für das Benzol geltenden speciellen Formel — als welche diejenige *Kekulé's* fast allgemein angenommen ist — ist nicht ohne Weiteres auch für alle Benzolderivate die Constitution ihres Benzolkerns festgestellt, da bei diesen die Natur der eingetretenen Atomgruppen die specielle (vierte) Bindung der Atome modificiren kann. So erscheint das **Chinon**, $C_6H_4O_2$, als ein Diketodihydrobenzol,

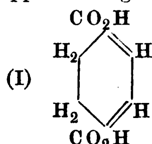


welches sich von der *Dewar*'schen oder *Körner*'schen Formel ableiten würde; bei gewissen Terpenen scheinen zwei in Parastellung befindliche Kohlenstoffatome mit einander verbunden zu sein, u. s. f.

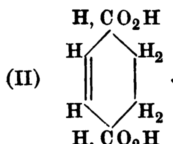
Vgl. über die Constitution des Benzols insbesondere noch *Baeyer*, A. **245**, 103; **251**, 258; **256**, 1; **258**, 145; B. **23**, 1272; *Wagner*, B. **23**, 2307; *Nietzki*, B. **23**, 3136.

Den Benzolkern in C_6H_6 bezeichnet *Baeyer* als einen „*tertiären*", denjenigen in C_6H_{12}, Hexamethylen, als einen „*secundären*" oder „*reducirten*" Benzolring.

Ein partiell reducirter Benzolring enthält nach Obigem noch eine oder zwei Doppelbindungen, z. B.:

(I) 

Dihydroterephtalsäure

(II) 

Tetrahydroterephtalsäure

Um den Ort dieser Doppelbindungen kurz zu bezeichnen, benutzt man nach *Baeyer* (A. **245**, 111) die auf S. 320 gegebene Bezifferung der Kohlenstoffatome von 1 bis 6, und fügt jedesmal die Ziffer desjenigen Kohlenstoffatoms, welches an das im Sinne der Numerirung folgende doppelt gebunden ist, einem Δ als Exponent hinzu. Alsdann entsprechen die obigen Formelbilder den Bezeichnungen:

(I) = $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure, (II) = Δ^{5}-Tetrahydroterephtalsäure.

Substitutionsregelmässigkeiten und Einfluss der Substituenten auf einander.

1. Ein mehrwerthiges Element ersetzt in einem einzigen Benzolkern nie mehrere Wasserstoffatome gleichzeitig. Verbindungen wie $C_6H_4{=}O$ oder $C_6H_3{\equiv}N$ sind nicht bekannt.

2. Bei der Bildung von Biderivaten etc. entstehen meist gleichzeitig mehrere Isomere, und zwar gewöhnlich eines in überwiegender Menge. Die Stellung des neuen Substituenten ist von der Natur des (oder der) bereits vorhandenen abhängig. So liefert Nitrobenzol beim Chloriren wesentlich Meta-Nitrochlorbenzol, Chlorbenzol aber beim Nitriren wesentlich Para-Nitrochlorbenzol. Ueberhaupt bilden sich durch den Eintritt von Chlor, Brom, Jod, NO_2, SO_3H in Chlor-, Brom-, Jod-benzol, Phenol, Anilin und Toluol stets hauptsächlich die *Para*-, daneben oft *Ortho*-, nur selten Meta-Verbindungen. Hingegen nehmen Cl, Br, J, NO_2, SO_3H zu einer vorhandenen NO_2, SO_3H- oder CO_2H-gruppe vorwiegend (oder fast ausschliesslich) die *Meta*stellung ein.

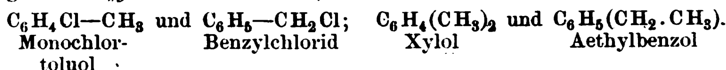
3. Durch den Eintritt von (negativen) Nitrogruppen oder Halogenatomen wird der Säurecharakter des Phenols, d. h. die negative Natur des Phenyls, s. S. 315, erhöht, der basische Charakter von Amidoverbindungen herabgesetzt oder aufgehoben. Die feste Bindung von Halogen oder Amid an den Benzolkern wird hierdurch gelockert, so dass diese Substituenten leichter (z. B. gegen Hydroxyl) austauschbar werden (vergl. Trinitrochlorbenzol, Trinitrophenol, Trinitroanilin).

Die Intensität der bezüglichen Beeinflussung ist von der Stellung des neu eintretenden Substituenten abhängig; so gehen Ortho- und Parachlor- [oder -brom-] nitrobenzol, $C_6H_4Cl(NO_2)$, durch Erhitzen mit Kalilösung auf 120° in die entsprechenden Nitrophenole, $C_6H_4(OH)(NO_2)$, mit Ammoniak auf 100° in die zugehörigen Nitraniline, $C_6H_4(NH_2)(NO_2)$, über, während Meta-chlor- (und -brom-) nitrobenzol nicht reagiren. Analog tauscht unter den Dinitrobenzolen die o-Verbindung durch kochendes Natron eine Nitrogruppe gegen Hydroxyl aus, die anderen nicht.

Weitere Isomerien der Benzolderivate.

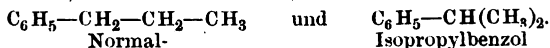
1. Die Isomerie der Bi-, Tri- etc. -derivate ist S. 318 ff. besprochen worden. Man nennt sie „*Ortsisomerie*" oder „Kernisomerie".

2. Wenn ein Substituent das eine Mal in den Benzolkern, das andere Mal in eine Seitenkette (s. S. 313) tritt, so hat man die sogenannte „*gemischte Isomerie*", z. B.:



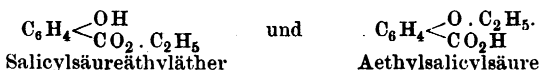
$C_6H_4Cl—CH_3$ (Monochlortoluol) und $C_6H_5—CH_2Cl$ (Benzylchlorid); $C_6H_4(CH_3)_2$ (Xylol) und $C_6H_5(CH_2.CH_3)$ (Aethylbenzol).

3. Sind die Seitenketten isomer, so spricht man von „*Seitenkettenisomerie*", z. B.:



$C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_3$ (Normal-) und $C_6H_5—CH(CH_3)_2$ (Isopropylbenzol).

4. Sind die Atome in den Seitenketten — auch solchen, welche durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff gebildet sind — ungleich vertheilt, so hat man „*Metamerie*“ im engeren Sinne, z. B.:



$C_6H_4<^{OH}_{CO_2 . C_2H_5}$ und $C_6H_4<^{O . C_2H_5}_{CO_2H}$.

Salicylsäureäthyläther — Aethylsalicylsäure

5. Ueber physicalische Isomerie bei Benzolderivaten, z. B. den Hydrophtalsäuren, siehe *Baeyer*, A. **251**, 258.

Vorkommen der Benzolderivate.

Manche Benzolderivate kommen in der Natur vor, so Bittermandelöl, Benzoësäure, Salicylsäure, andere entstehen bei der **trockenen Destillation** organischer Substanzen, speciell der **Steinkohlen.**

Die *trockene Destillation* der *Steinkohlen* liefert: a) Gase (Leuchtgas); b) Gaswasser (Ammoniaksalze etc.); c) Theer; d) Koks.

Der **Theer** enthält:

a) Fettkohlenwasserstoffe, in geringer Menge.
b) Aromatische Kohlenwasserstoffe, darunter besonders:

Benzol . . . . C_6H_6	Durol u. Isom. $C_{10}H_{14}$	Fluoren . . . $C_{13}H_{10}$
Toluol . . . . C_7H_8	Styrol . . . . C_8H_8	Anthracen . . $C_{14}H_{10}$
o-, m-, p-Xylol . C_8H_{10}	Naphtalin . . $C_{10}H_8$	Phenanthren . $C_{14}H_{10}$
Mesitylen . . . C_9H_{12}	Diphenyl . . $C_{12}H_{10}$	Pyren . . . . $C_{16}H_{10}$
Pseudocumol . . C_9H_{12}	Acenaphten . $C_{12}H_{10}$	Chrysen . . . $C_{18}H_{12}$

c) Andere neutrale Körper, z. B. Alkohol und Carbazol, $C_{12}H_9N$.
d) Phenole, z. B.:
Phenol oder Carbolsäure . . C_6H_6O; o-, m-, p-Kresol . . . C_7H_8O.
e) Basen:

Pyrrol . . . . C_4H_5N	Anilin . . . . C_6H_7N	Acridin . . . $C_{13}H_9N$
Pyridin(u.Hom.) C_5H_5N	Chinolin(u.Hom.) C_9H_7N	

(Siehe „*Schultz*, Chemie des Steinkohlentheers“, Braunschweig 1886.)

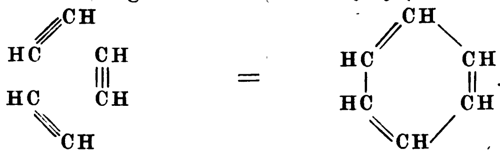
Die Hexahydroverbindungen der Kohlenwasserstoffe C_6H_6, C_7H_8, C_8H_{10} (m- und p-), C_9H_{12} (s- und a-) sind neben anderen Kohlenwasserstoffen in den meisten Erdölsorten, zumal im kaukasischen, nachgewiesen worden (A. **234**, 89; vergl. S. 54).

Das amerikanische Erdöl enthält z. B. 0,2 Proc. C_9H_{12}.

Bildungsweisen der Benzolderivate.

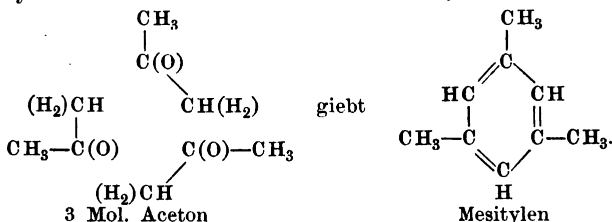
Die Benzolderivate entstehen aus den Fettkörpern nur durch eine verhältnissmässig geringe Zahl von Reactionen.

1. So liefern viele Methanderivate (z. B. Alkohol) beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch *glühende Röhren* ein Gemisch von Benzolderivaten. Das Acetylen, C_2H_2, polymerisirt sich bei beginnender Rothgluth zu Benzol, C_6H_6 (*Berthelot*).



Analog liefert das Allylen, C_3H_4, beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure Mesitylen, C_9H_{12}, = 1, 3, 5-Trimethylbenzol, $C_6H_3(CH_3)_3$; das homologe Crotonylen, C_4H_6, giebt Hexamethylbenzol, $C_{12}H_{18}$, = $C_6(CH_3)_6$; Bromacetylen und Jodacetylen polymerisiren sich unter dem Einfluss des Lichts zu Tribrom- resp. Trijodbenzol, Propargylsäure zu Trimesinsäure u. s. f.

2. *Ketone* bilden durch Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure unter Condensation (s. S. 151) Benzolkohlenwasserstoffe, z. B. das Aceton Mesitylen (*Kane* 1838), das Methyläthylketon Triäthylbenzol etc.:

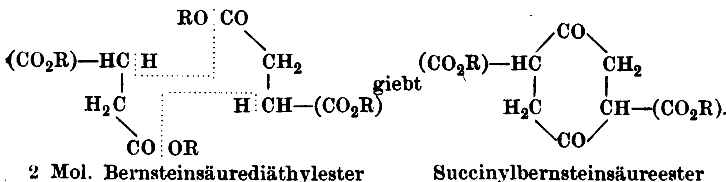


Diese Synthese beruht darauf, dass aus der verdreifachten Atomgruppe —CO—CH_2— unter Austritt dreier Molecüle Wasser ein Benzolkern sich bildet.

3. In analoger Reaction werden gewisse 1,2-*Diketone*, *Aldehydsäuren* und *Ketonaldehyde* durch condensirende Mittel in Benzolderivate verwandelt; so geht das Diacetyl, $CH_3—CO—CO—CH_3$ (2 Mol.), durch Alkali in Xylochinon (B. **21**, 1411), der Formylessigester, $CHO—CH_2—CO.OR$ (3 Mol.), in Trimesinsäureester (B. **20**, 2930) über, u. s. w.

4. Durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäurediäthylester (*Herrmann*, A. **211**, 306; B. **16**, 1411, oder auf Brom-

acetessigester, *Duisberg*) entsteht der sog. „*Succinylbernsteinsäureester*" (s. d.), welcher ein „Diketohexamethylendicarbonsäureester" ist und leicht in Dioxyterephtalsäureester (s. d.) und in Hydrochinon (s. d.) übergeführt werden kann ($R = C_2H_5$):



2 Mol. Bernsteinsäurediäthylester Succinylbernsteinsäureester

5. Durch Erhitzen von Natriummalonsäureester, $CHNa(CO_2R)_2$, entsteht Phloroglucintricarbonsäureester; daraus durch Verseifung und Abspaltung der Carboxyle das Phloroglucin (s. d.).

6. Hexyljodid wird beim Erhitzen mit Dreifach-Chlorjod in C_6Cl_6, mit Brom auf 260° in C_6Br_6 verwandelt; letzteres entsteht auch aus Tetrabrommethan beim Erhitzen auf 300°.

7. Oxydation von Graphit oder Holzkohle durch Kaliumpermanganat führt zu *Mellithsäure*, $C_6(CO_2H)_6$.

8. Das aus Kohlenoxyd und Kalium gebildete Kohlenoxydkalium ist die Kaliumverbindung des *Hexaoxybenzols* (s. d.).

Umgekehrt gehen Benzolderivate in Fettkörper über:

1. Benzol zerfällt beim Durchleiten durch glühende Röhren z. Th. rückwärts in Acetylen.

2. Durch Chlorsäure wird Benzol oxydirt zu „Trichlorphenomalsäure", gleich β-Trichloracetylacrylsäure, $CCl_3.CO.CH:CH.CO_2H$ (A. 223, 170, *Kekulé* und *Strecker*).

Einwirkung von Chlor auf Phenol in alkalischer Lösung erzeugt unter Sprengung des sechsgliedrigen Ringes die Säuren $C_6H_5Cl_3O_4$; $C_6H_5ClO_4$ etc. (*Hantzsch*, B. 20, 2780 u. f.).

Auch Brenzcatechin und Phloroglucin werden durch Behandeln mit Chlor schliesslich in Fettkörper zerlegt.

Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure liefert Perbromaceton, C_3Br_6O.

3. Einwirkung von salpetriger Säure auf Brenzcatechin führt zu Dioxyweinsäure (s. S. 251).

4. Oxydationsmittel, welche den Benzolring zu sprengen vermögen, bilden Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure.

5. Nach *Berthelot* sollen die Hexahydrobenzole (s. S. 320) durch Jodwasserstoff bei 280° unter Sprengung des Ringes in Methankohlenwasserstoffe übergehen.

Diese Sprengung scheint indess, wenn überhaupt, so nur sehr schwierig einzutreten.

XVII. Benzolkohlenwasserstoffe.

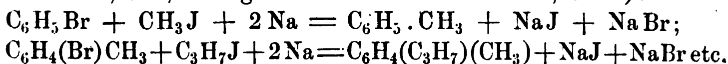
A. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Uebersicht: (……) = S.-P.; […..] = Sm.-P.

C_6H_6	C_6H_6 *Benzol* (79°)			
C_7H_8	$C_6H_5(CH_3)$ *Toluol* (111°)			
C_8H_{10}	$C_6H_4(CH_3)_2$ *Xylole* (3) o-: (142°), m-: (137°), p-: (137°)	$C_6H_5(CH_2 . CH_3)$ Aethylbenzol (134°)		
C_9H_{12}	$C_6H_3(CH_3)_3$ Trimethylbenzole (3) s = *Mesitylen* (163°) a = *Pseudocumol* (169°) v = Hemellithol (175°)	$C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ Methyläthylbenzole (3), *Aethyltoluole* (z. B. 162°)	$C_6H_5(C_3H_7)$ Propylbenzole 1. Normal-P. (157°) 2. Isopropylb. (153°) = *Cumol*	
$C_{10}H_{14}$	$C_6H_2(CH_3)_4$ Tetramethylbenzole (3): s = *Durol* [79°] (190°) a = Isodurol (195°) v = Prehnitol [— 4] (204°)	$C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$ Dimethyläthylbenzole (6 Isomere mögl.)	$C_6H_4(C_2H_5)_2$ Diäthylbenzole (3) (181 — 184°) $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$ *Cymol* (176°; 6 Isomere mögl.)	$C_6H_5(C_4H_9)$ Butylbenzole (4 mögl.) (167 — 180°)
$C_{11}H_{16}$	$C_6H(CH_3)_5$ Pentamethylbenzol [51°] (231°); $C_6H_5(C_5H_{11})$ Amylbenzol etc.			
C_2H_{18}	$C_6(CH_3)_6$ Hexamethylbenzol [164°] (264°); $C_6H_3(C_2H_5)_3$ Triäthylbenzol etc.			
$C_{14}H_{22}$	$C_6H_5(C_8H_{17})$ Octylbenzol; $C_6H_2(C_2H_5)_4$ Teträthylbenzol;			
$C_{18}H_{30}$	$C_6(C_2H_5)_6$ Hexaäthylbenzol [126°] (305°).			

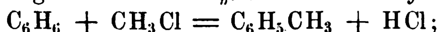
Die Benzolkohlenwasserstoffe sind farblose Flüssigkeiten (Durol, Penta-, Hexamethylbenzol sind krystallisirt), welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und unzersetzt destilliren. Sie besitzen einen eigenthümlichen, z. Th. angenehm ätherischen Geruch und brennen mit stark russender Flamme. Im Steinkohlentheer sind von ihnen ausser Benzol, dessen Methylderivate Toluol, die drei Xylole, die drei Trimethylbenzole und zwei Tetramethylbenzole nachgewiesen worden.

Bildungsweisen: 1. Durch Behandlung eines Gemisches von *bromirtem* Kohlenwasserstoff und *Jod*- (oder Brom-) *alkyl* mit *Natrium* in ätherischer Lösung (*Fittig*'sche Reaction, Ann. **131**, 303, analog der *Würtz*'schen Reaction, S. 46):

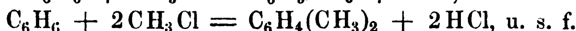


$$C_6H_5Br + CH_3J + 2\,Na = C_6H_5.CH_3 + NaJ + NaBr;$$
$$C_6H_4(Br)CH_3 + C_3H_7J + 2\,Na = C_6H_4(C_3H_7)(CH_3) + NaJ + NaBr \text{ etc.}$$

2. Durch Einwirkung von *Chlormethyl* auf *Benzol* oder seine Homologen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (*Gustavson*, sog. Reaction von „*Friedel* und *Crafts*"):



$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5CH_3 + HCl;$$



$$C_6H_6 + 2\,CH_3Cl = C_6H_4(CH_3)_2 + 2\,HCl, \text{ u. s. f.}$$

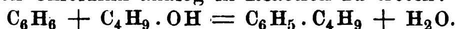
Diese Reaction ist wie die vorige sehr allgemeiner Anwendung fähig. Man kann durch sie im Benzol der Reihe nach alle Wasserstoffatome gegen Methyl ersetzen. Auch die Cetylgruppe $C_{16}H_{33}$ ist so noch einführbar. Hierbei entstehen intermediär Verbindungen wie $Al_2Cl_5(C_6H_5)$ etc.

Aehnlich dem Aluminiumchlorid wirken auch Chlorzink oder Eisenchlorid; ähnlich dem Chlormethyl Chloräthyl und andere Halogenverbindungen, z. B. Chloroform (s. Triphenylmethan), und Säurechloride (siehe Ketone). Vergl. B. **14**, 2624; B. **16**, 1744; Ann. de chim. et phys. [6] **1**, 419.

Das Aluminiumchlorid hat ausser dieser synthetischen auch eine „*zersplitternde*" oder „differenziirende" Wirkung auf die Homologen des Benzols, z. B. verwandelt es Toluol z. Th. in Benzol und Xylol u. s. f. (B. **17**, 2816; **18**, 338 und 657). Eine ähnliche Wirkung übt concentrirte Schwefelsäure öfters aus.

Verwandt mit der *Friedel-Crafts*'schen Reaction ist die *Zincke*'sche Zinkstaubreaction (s. Diphenylmethan).

Auch Alkohole vermögen statt ihrer Halogenester öfters bei Gegenwart von Chlorzink analog in Reaction zu treten:

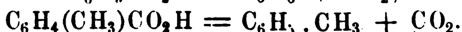


$$C_6H_6 + C_4H_9.OH = C_6H_5.C_4H_9 + H_2O.$$

3. Die Benzolkohlenwasserstoffe entstehen aus ihren *Carbonsäuren* durch Abspaltung des Carboxyls (Destillation mit Natronkalk):

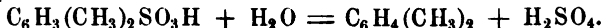


$$C_6H_5CO_2H = C_6H_6 + CO_2;$$



$$C_6H_4(CH_3)CO_2H = C_6H_5.CH_3 + CO_2.$$

4. Aus *Sulfosäuren* (S. 315) durch Abspaltung der Sulfogruppe:



$$C_6H_3(CH_3)_2SO_3H + H_2O = C_6H_4(CH_3)_2 + H_2SO_4.$$

Man kann dieselbe durch trockene Destillation, oder Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180°, mit concentrirter Phosphorsäure (B. 22, R. 577), oder Destillation der Ammoniaksalze (*Caro*), Behandeln mit überhitztem Wasserdampf [z. B. bei Gegenwart von etwas concentrirter Schwefelsäure (*Armstrong*, *Kelbe*)] etc. bewirken.

5. Aus den *Amidoverbindungen* durch Ueberführung in Diazoverbindungen (s. d.), und Kochen derselben mit absolutem Alkohol oder alkalischer Zinnoxydullösung (B. 22, 587).

6. Durch Destillation der *Phenole* (auch Ketone) mit Zinkstaub.

7. *Synthesen* s. a. o. Auch die S. 47 besprochenen Methoden zur Synthese von Paraffinen können gelegentlich Anwendung finden (siehe Propylbenzol).

Isomerien und Constitution. Die Uebersicht S. 330 zeigt, dass die Benzolkohlenwasserstoffe von C_8H_{10} an in vielen *isomeren* Modificationen vorkommen. So ist den (3) Xylolen isomer das Aethylbenzol, den (3) Trimethylbenzolen sind die (3) Methyläthylbenzole und die (zwei) Propylbenzole isomer. Ferner sind Durol und Cymol isomer, u. s. f.

Die *Constitution* dieser Kohlenwasserstoffe ergiebt sich sehr einfach aus ihren Bildungsweisen. Ein nach *Friedel-Crafts* mittelst Methylchlorid gewonnener Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ z. B. kann nur ein Tetramethylbenzol sein. Desgleichen wird ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, den man aus Brombenzol, Butylbromid und Natrium dargestellt hat, ein Butylbenzol, ein solcher aus p-Bromtoluol, N.-Propyljodid und Natrium ein p-Propyltoluol (p-Methyl-normalpropylbenzol) sein u. s. f. Die Synthese entscheidet also über die Constitution.

Je nach der Zahl der kohlenstoffhaltigen Seitenketten wird ein Benzolkohlenwasserstoff durch Oxydation in Benzolmono-, oder -di-, oder -tri- etc. -carbonsäure [Benzoësäure, $C_6H_5.CO_2H$; o-, m-, p-Phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$; etc.] übergeführt (s. f. S.). Hierdurch ist ein weiteres Mittel zur Feststellung der Constitution der betreffenden Verbindungen gegeben.

Wenn z. B. ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12} bei der Oxydation eine Benzoltricarbonsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$, liefert, so muss er drei Seitenketten

enthalten, d. h. ein Trimethylbenzol sein; entsteht aber bei der Oxydation eine Phtalsäure, so kann er nur ein Methyläthylbenzol sein. Da das Cymol durch Oxydation die Para- (Tere-)phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, liefert, so müssen in ihm die beiden Seitenketten zu einander die Parastellung einnehmen u. s. f.

Die jedesmaligen Isomeren sind einander physicalisch sehr ähnlich; z. B. liegen ihre Siedepunkte meist sehr nahe bei einander (s. Uebersicht). Die Orthoderivate sieden oft um etwa 5^0, die Metaderivate um 1^0 höher als die Paraverbindungen (Genaueres: B. **19**, 2513). Der Siedepunkt ist um so höher, je mehr Methylgruppen vorhanden sind (vergl. hierzu S. 33).

Verhalten. 1. Die Benzolkohlenwasserstoffe sind in der Regel leicht *nitrirbar* und *sulfurirbar* (s. S. 314 ff.), und zwar kann man meist je nach den Bedingungen sowohl Mono- wie auch Di-, selbst Triderivate darstellen. Nur die Wasserstoffatome des Benzolkerns treten hierbei in Reaction, dem entsprechend, dass die Seitenketten als Reste von Paraffinen betrachtet werden können und sich als solche verhalten. Hexamethylbenzol kann also weder nitrirt noch sulfurirt werden.

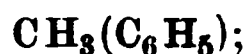
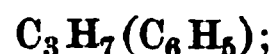
2. *Oxydation.* Das Benzol ist nur schwer zu oxydiren; durch Einwirkung von Kaliumpermanganat verbrennt es langsam zu Ameisensäure und Oxalsäure.

Nebenher entsteht — offenbar in Folge vorhergehender Bildung von Diphenyl (s. d.) — etwas Benzoësäure, ferner Phtalsäure.

Die Homologen des Benzols hingegen sind leicht zu Carbonsäure oxydirbar, indem der Benzolkern unverändert bleibt und jede Seitenkette — gleichviel, wie viel Kohlenstoffatome sie enthält — in der Regel in Carboxyl verwandelt wird.

Salpetersäure gestattet eine successive Oxydation der einzelnen Seitenketten und auch öfters die partielle Oxydation einer Seitenkette; Chromsäuremischung (Kaliumbichromat und Schwefelsäure) wirkt energischer; sie führt bei den p- und m-Verbindungen alle Seitenketten in Carboxyl über, zerstört („verbrennt") aber die o-Verbindungen vollständig. Letztere können durch Kaliumpermanganat zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydirt werden.

Wie schon ans diesen beiden Reactionen ersichtlich, unterscheiden sich die Homologen des Benzols von diesem selbst nicht unwesentlich; die Wasserstoffatome der Seitenkette zeigen eine andere Function, als diejenigen des Benzolkerns; die ersteren verhalten sich wie Paraffin-Wasserstoffatome. Es rührt dies daher, dass das Toluol und die höheren Homologen sich in der That *vom Methan* etc. *ableiten* lassen, indem man darin Wasserstoff gegen C_6H_5, „Phenyl", etc. ersetzt:

Toluol, = Phenylmethan Cumol, = Phenylpropan etc.

3. *Reduction.* Das Benzol und die meisten seiner Derivate vermögen nach S. 320 bis zu sechs Atome Wasserstoff aufzunehmen. Benzol selbst wird nur sehr schwer hydrirt zu Hexahydrobenzol, C_6H_{12}; leichter addiren Toluol, Xylol und Mesitylen Wasserstoff, wenn man sie mit Jodphosphonium (PH_4J) auf höhere Temperatur erhitzt; dabei entstehen zunächst $C_7H_8 . H_2$, $C_8H_{10} . H_4$ und $C_9H_{12} . H_6$. Die beiden ersteren sind dann durch energische Einwirkung weiter hydrirbar.

Die *Benzol-* etc. *-hexahydrüre*, C_nH_{2n}, sind farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von etwas niedrigerem Siedepunkte als ihre Mutterverbindungen. Sie finden sich im Petroleum, zumal dem kaukasischen (*Beilstein*, *Kurbatow*). Durch Oxydation, z. B. durch Erhitzen mit Schwefel, werden sie wieder in Benzolkohlenwasserstoffe übergeführt, auch durch rauchende Salpetersäure, welche gleichzeitig nitrirend wirkt. Sie unterscheiden sich von den isomeren Olefinen dadurch, dass sie von Schwefelsäure nicht gelöst werden und kein Brom additionell aufnehmen. Vergl. B. **20**, 1850; Ann. **234**, 89; B. **21**, Ref. 570.

Die *partiell hydrirten* Kohlenwasserstoffe hingegen erinnern in ihrem Verhalten mehr an die Olefine; so addiren sie Brom, bis die Sättigungsstufe C_nH_{2n} erreicht ist (B. **21**, 836 ff.).

4. *Verhalten gegen Halogene.* Chlor und Brom wirken je nach den Bedingungen verschieden ein.

Im directen Sonnenlichte entstehen aus Benzol die Additionsproducte $C_6H_6Cl_6$, $C_6H_6Br_6$; im zerstreuten Lichte hingegen, zumal bei Gegenwart von etwas Jod (Antimontrichlorid, Molybdänpentachlorid), bilden sich Substitutionsproducte, wie C_6H_5Cl etc. Weiteres siehe S. 339. Substitution durch Jod: siehe S. 69 u. 340.

5. Chromchlorid, CrO_2Cl_2, führt die methylirten Benzolkohlenwasserstoffe in aromatische Aldehyde (s. d.) über (vgl. hierzu B. **23**, 1070).

6. Bemerkenswerth sind die vielfachen *Condensationen*, welche Benzol etc. mit sauerstoffhaltigen Körpern bei Gegenwart von Chlorzink, Phosphorpentoxyd oder Schwefelsäure, sowie mit chlorhaltigen Verbindungen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (s. S. 331) einzugehen vermag.

So liefert Benzol mit Aldehyd und Schwefelsäure Diphenyläthan, mit Benzoësäure und Phosphorpentoxyd Benzophenon etc.

6[a]. Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid können in das Benzol eingeführt werden: Sauerstoff (giebt Phenol), Schwefel (giebt Phenylsulfid), Aethylen (giebt Aethylbenzol), Kohlensäure (giebt Benzoësäure) u. s. f.

Mittelst *Carbaminchlorid*, $CO(NH_2)Cl$, entstehen, wie bei den aromatischen Säuren zu besprechen, *Amide* dieser Säuren. Diese Amide sind wohl charakterisirte, feste Verbindungen, welche sich zur Charakterisirung des angewandten Kohlenwasserstoffs eignen (B. 23, 1190).

Kohlenwasserstoff C_6H_6.

Benzol, C_6H_6. Entdeckt 1825 von *Faraday*; im Theer nachgewiesen von *Hofmann* 1845.

Wird aus dem bei 80 bis 85° siedenden Theil des Steinkohlentheeröls durch Fractioniren oder „Ausfrieren" gewonnen. Chemisch rein erhält man es durch Destillation eines Gemenges von Benzoësäure und Kalk. Das gewöhnliche Benzol des Handels enthält meist noch Thiophen und giebt alsdann die Indopheninreaction (S. 308); es kann von jenem durch wiederholtes Ausschütteln mit kleinen Mengen Schwefelsäure befreit werden. Siedepunkt 79°; Schmelzpunkt 6°; spec. Gew. (0°) 0,9. Brennt mit leuchtender, russender Flamme. Ist ein gutes Lösungsmittel für Harze, Fette, Schwefel etc. Bildet beim Durchleiten seiner Dämpfe durch glühende Röhren Diphenyl u. a. S.

Benzolhexahydrür, $C_6H_6 . H_6$. S.-P. 69°. Spec. Gew. 0,76 (0°).

Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, entsteht bei Einwirkung überschüssigen Chlors auf Benzol im Sonnenlicht. Feste, beim Destilliren oder durch Alkalien in Trichlorbenzol und Salzsäure zerfallende Masse.

Benzolhexabromid: Schmelzpunkt 212°.

Quecksilberdiphenyl, $Hg(C_6H_5)_2$, ist ein Analogon des Quecksilberdiäthyls. Entsteht durch Einwirkung von Quecksilber auf Brombenzol.

Kohlenwasserstoff C_7H_8.

Toluol, C_7H_8, $= C_6H_5 . CH_3$. Entdeckt 1837. *Bildung*: Bei der trockenen Destillation des Tolubalsams und vieler Harze. Synthese nach *Fittig* s. o. *Darstellung:* Aus dem Steinkohlentheeröl (Begleiter „Thiotolen"). Dem Benzol sehr ähnlich. S.-P. 110°; bei —28° noch flüssig. Wird durch Chromylchlorid in Benzaldehyd, durch verdünnte Salpetersäure oder Chromsäure in Benzoësäure übergeführt.

Toluoldihydrür, $C_6H_5(H_2).CH_3$, und **-hexahydrür**, $C_6H_5(H_6).CH_3$, sind bei 105 bis 108°, resp. 97° siedende Flüssigkeiten.

Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

a) **o-, m-, p-Dimethylbenzol, Xylole**, $C_6H_4(CH_3)_2$. Das Steinkohlentheerxylol besteht aus einem Gemisch der drei Isomeren

(70 bis 85 Proc. m-Xylol). Dieselben lassen sich durch fractionirte Destillation von einander nicht trennen. Das m-Xylol wird von verdünnter Salpetersäure langsamer oxydirt als die Isomeren und ist daher relativ leicht darstellbar.

Trennung der Isomeren mittelst Schwefelsäure: B. **10**, 1010; **14**, 2625; **17**, 444; Chem.-Ztg. 1889, 830, 850; Erkennung ders.: B. **19**, 2513. Bei der Synthese nach *Friedel-Crafts* aus Benzol oder Toluol erhält man wesentlich Orthoxylol neben sehr wenig p-Xylol (B. **14**, 2627).

1. **o-Xylol,** synthetisch aus o-Bromtoluol, Jodmethyl und Natrium erhalten, wird durch Chromsäuremischung zu Kohlensäure verbrannt, aber durch verdünnte Salpetersäure zu o-Toluylsäure, $C_6H_4.(CH_3)CO_2H$, oxydirt. Es ist nur schwer nitrirbar.

2. **m-Xylol,** *Isoxylol*, entsteht auch aus Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$, indem man dies zunächst zu Mesitylensäure, $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$, oxydirt und diese mit Kalk destillirt (s. S. 331). Verdünnte Salpetersäure oxydirt erst bei 120° im Rohr. Chromsäuremischung liefert Isophtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$. Es bildet ein

Tetra- und ein **Hexahydrür,** $C_8H_{10}.H_4$ und $C_8H_{10}.H_6$. Letzteres findet sich im kaukasischen Petroleum. S.-P. 119°.

3. **p-Xylol.** Darstellung z. B. aus p-Bromtoluol, oder besser aus p-Dibrombenzol, mittelst Jodmethyl und Natrium (B. **10**, 1356; B. **17**, 444). In der Kälte fest; Sm.-P. 13°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu p-Toluylsäure, $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$, und Terephtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$.

b) **Aethylbenzol,** $C_6H_5.C_2H_5$. Entsteht aus C_6H_5Br und C_2H_5Br nach der *Fittig*'schen Reaction; aus Styrol, $C_6H_5.C_2H_3$ (s. d.), durch Jodwasserstoff; aus Benzol und Chloräthyl nach *Friedel-Crafts*. Oxydation liefert Benzoësäure.

Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

Siehe die Uebersicht. Specieller zu erwähnen sind:

a) **Trimethylbenzole.** Alle im Theer enthalten: „Theercumol".

1. **Mesitylen** (*1.3.5-Trimethylbenzol*), $C_6H_3(CH_3)_3$. Bildung aus Aceton und Allylen s. S. 328. Angenehm riechende Flüssigkeit vom S.-P. 163°. Durch Salpetersäure werden die Seitenketten der Reihe nach oxydirt; durch Chromsäuremischung wird es verbrannt. Es bildet keine isomeren Substitutionsproducte, und hat daher symmetrische Constitution (*Ladenburg*, Ann. **179**, 163).

Das **Mesitylenhexahydrür,** $C_9H_{12}.H_6$, siedet bei 138°.

2. **Pseudocumol** (*1, 2, 4-Trimethylbenzol*). Im Steinkohlentheeröl. Vom Mesitylen nicht durch fractionirte Destillation, hingegen

auf Grund der Schwerlöslichkeit der Pseudocumolsulfosäure (B. 9, 258) zu trennen. Seine Constitution folgt daraus, dass es aus Brom-p-Xylol 1, 4, 2 und auch aus Brom-m-xylol, 1, 3, 4 nach der *Fittig*'schen Reaction entsteht. S.-P. 169°. Salpetersäure oxydirt successive die Seitenketten.

Hexahydro-ψ-cumol, C_9H_{18}, *Nononaphten*, im kaukasischen Petroleum enthalten, siedet bei 135 bis 138°.

3. **Hemellithol,** *1, 2, 3-Trimethylbenzol:* B. 15, 1853; 20, 903.

b) **Aethyltoluole,** $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$. Die m- und p-Verbindungen sind bekannt.

c) **Propylbenzole,** $C_6H_5.C_3H_7$. Werden oxydirt zu Benzoësäure.

1. **N.-Propylbenzol,** $C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_3$, entsteht aus Brombenzol und N.-Propyljodid nach der *Fittig*'schen Reaction; auch aus Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$, durch Zinkäthyl.

2. **Cumol,** *Isopropylbenzol*, $C_6H_5–CH=(CH_3)_2$. Entsteht durch Destillation von Cuminsäure, $C_6H_4(C_3H_7)(CO_2H)$, mit Kalk; ferner aus Benzol und Isopropylbromid oder Normal-Propyljodid durch Aluminiumchlorid (in letzterem Falle unter Umlagerung, s. S. 74). Ferner aus Benzalchlorid, $C_6H_5–CHCl_2$, und Zinkmethyl (Constitutionsbeweis).

Ueber die Umwandelbarkeit der Normal- in die Iso-propylgruppe bei Cumol und Cymolderivaten, s. B. 18, Ref. 152; B. 19, 2769.

Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

Tetramethylbenzole. Siehe Uebersicht.

Durol (*1, 2, 4, 5-* oder *(s)-Tetramethylbenzol*), $C_6H_2(CH_3)_4$, entsteht aus Toluol und Chlormethyl nach *Friedel* und *Crafts*, oder aus Dibrom-m-Xylol (aus Theerxylol), Jodmethyl und Natrium (Ann. 216, 200); es ist fest (Sm.-P. 79°) und riecht campherähnlich. Ist neben dem isomeren Isodurol auch im Steinkohlentheer vorhanden. Constitution: B. 11, 31.

Die beiden *Isomeren* sind bekannt (s. Tab.).

Methylpropylbenzole, $C_6H_4(CH_3)C_3H_7$.

Cymol, *p-Methyl-normalpropylbenzol.* Es findet sich z. B. im Römisch-Kümmelöl (Cuminum cyminum), und entsteht aus Campher durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd; ferner aus Terpentinöl durch Erhitzen mit Jod etc. Aus p-Bromtoluol ist es synthetisch mittelst N.-Propyljodid und Natrium gewonnen worden. Angenehm riechende Flüssigkeit.

Liefert bei der Oxydation je nach den Bedingungen p-Toluylsäure, Terephtalsäure oder Cuminsäure (s. d.).

m-Isocymol (*m-Methyl-isopropylbenzol*) ist im Harzöl enthalten.

Isomer sind die **Butylbenzole**, $C_6H_5(C_4H_9)$ (drei bekannt).

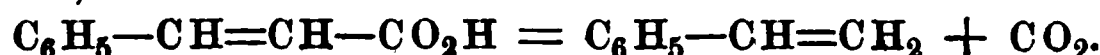
Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$.

Hexamethylbenzol, „*Melliten*", $C_6(CH_3)_6$, bildet Prismen oder Tafeln vom Sm.-P. 164°. Es ist weder sulfurirbar noch nitrirbar (s. S. 333). Kaliumpermanganat oxydirt zu Mellithsäure, $C_6(CO_2H)_6$.

B. Wasserstoffärmere Benzolkohlenwasserstoffe.

Die wasserstoffärmeren Benzolkohlenwasserstoffe verhalten sich einerseits wie Benzol selbst, andererseits wie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, sie addiren also leicht Wasserstoff, Halogen, Halogenwasserstoff etc. Man leitet sie von den Olefinen resp. Acetylenkohlenwasserstoffen durch Austausch von Wasserstoff gegen C_6H_5, Phenyl, ab: $(C_6H_5).CH{=}CH_2$, Styrol, oder Phenyläthylen; $(C_6H_5).C{\equiv}CH$, Phenylacetylen.

Styrol, $C_6H_5{-}CH{=}CH_2$, findet sich im Steinkohlentheer, im Storax (Styrax officinalis) und im Safte der Rinde von Liquidambar orientale, neben anderen Verbindungen. Entsteht aus der Zimmtsäure (s. d.) z. B. durch Erhitzen mit Wasser auf 200° (Darstellung: A. **195**, 131):

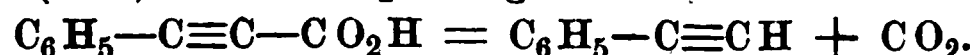


$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO_2H = C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + CO_2.$$

Styrol ist eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. S.-P 146°. Verwandelt sich beim Aufbewahren in das polymere **Metastyrol**, eine amorphe, durchsichtige Masse. Geht durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in Aethylbenzol über. Die Addition von Bromwasserstoff führt zu **α-Bromäthylbenzol**, $C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2Br$.

Durch Condensation des Styrols mit Toluol bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure entsteht Anthracen (*Krämer*, *Spilker*, B. **23**, 3169).

Phenylacetylen, $C_6H_5{-}C{\equiv}CH$, entsteht z. B. aus Phenylpropiolsäure (s. d.) durch Abspaltung von Kohlensäure:



$$C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}CO_2H = C_6H_5{-}C{\equiv}CH + CO_2.$$

Angenehm riechende, bei 142° siedende Flüssigkeit. Erweist sich als Abkömmling des Acetylens durch seine Fähigkeit, mit ammoniakalischer Silber- oder Kupferoxydullösung (weisse resp. hellgelbe) explosive Metallverbindungen zu liefern. Wird durch Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser unter Wasseraufnahme in Acetophenon, $C_6H_5.CO.CH_3$, übergeführt.

XVIII. Halogensubstitutionsproducte.

(Uebersicht s. Tabelle.)

Durch Austausch von Wasserstoff gegen Halogen leiten sich aus den Benzolkohlenwasserstoffen Halogensubstitutionsproducte in sehr grosser Zahl ab. Es sind dies farblose, leicht bewegliche, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten oder krystallisirte feste Körper, welche unzersetzt destilliren und durch eigenthümlichen Geruch wie zum Theil durch sehr agressive Wirkung auf die Schleimhäute ausgezeichnet sind. Sie sind schwerer als Wasser.

Uebersicht: [...] = Sm.-P.; (...) = S.-P.

C_6H_5Cl *Chlorbenzol* (132°)	C_6H_5Br *Brombenzol* (156°)	C_6H_5J Jodbenzol (185°)
$C_6H_4Cl_2$ Dichlorbenzole o-: (179°); m-: (172°) p-: [56°], (173°)	$C_6H_4Br_2$ Dibrombenzole o-: (224°); m.: (219°) p-: [89°], (219°)	$C_6H_4J_2$ Dijodbenzole (z. B. 285°) ...

$C_6H_3Cl_3$ (3) Trichlorbenzole (208 bis 218°)
$C_6H_2Cl_4$ (3) Tetrachlorbenzole
C_6HCl_5 (1) Pentachlorbenzol
C_6Cl_6 (1) Hexachlorbenzol [229°], (326°)

$C_6H_4Cl(CH_3)$ (3) *Chlortoluole* (156 bis 160°) $C_6H_3Cl_2(CH_3)$ (6) Dichlortoluole (z. B. 196°) etc.	$C_6H_5—CH_2Cl$ *Benzylchlorid* (179°) $C_6H_5—CHCl_2$ *Benzalchlorid* (206°) $C_6H_5—CCl_3$ *Benzotrichlorid* (213°)
$C_6H_3Cl(CH_3)_2$ (6) Chlorxylole	$C_6H_4(CH_3)(CH_2Cl)$ Xylylchloride

$C_6H_4(CH_2Br)_2$ (3) Xylylenbromide u. s. f.

Man hat zu unterscheiden die Substitutionsproducte des Benzols selbst und diejenigen seiner Homologen.

In ersteren ist das Halogen sehr fest gebunden, weit fester als in Methylchlorid, Aethyljodid etc. Es kann *nicht* gegen Hydroxyl (durch Silberoxyd), Amid (durch Ammoniak) etc. *ausgetauscht* werden; fast nur durch Natrium wird es in Reaction gezogen (siehe *Fittig*'sche Reaction, S. 331).

Die Substitutionsproducte des Toluols etc. hingegen zeigen nicht alle ein gleiches Verhalten. Ein Theil derselben enthält das Halogen wie das Chlorbenzol sehr fest gebunden, z. B. die Chlortoluole. *Ein anderer Theil hingegen zeigt eine gleiche leichte Beweglichkeit seiner Halogenatome*, wie sie den *Halogensubstitutionsproducten* der *Methanreihe* zukommt; hierhin gehört z. B. das Benzylchlorid. Bei der Oxydation, welche nach S. 333 alle Seitenketten in Carboxyl verwandelt, bleibt den ersteren Verbindungen das Halogen erhalten unter Bildung gechlorter (etc.) Benzoësäuren, wie $C_6H_4Cl—CO_2H$, aus den letzteren hingegen wird bei der Oxydation das Halogen eliminirt; z. B. giebt das Benzylchlorid Benzoësäure, $C_6H_5—CO_2H$.

Daraus ergiebt sich, dass im ersteren Fall das Halogen an den *Benzolkern*, im letzteren an den Kohlenstoff der *Seitenkette* gebunden ist.

Es entspricht dies der S. 333 besprochenen Auffassung des Toluols als phenylirtes Methan, $CH_3(C_6H_5)$; das Chlortoluol, $C_6H_4Cl.(CH_3)$, ist gleichsam methylirtes Chlorbenzol, daher stabil, das Benzylchlorid, $C_6H_5—CH_2Cl$, hingegen phenylirtes Chlormethyl, $CH_2Cl(C_6H_5)$, und darum sehr reactionsfähig.

Beim Xylol und den anderen Homologen des Toluols wiederholen sich dieselben Verhältnisse, so dass man die *Constitution* einer Verbindung *leicht aus dem Verhalten ihrer Halogenatome und den Producten ihrer Oxydation erschliessen kann.* Z. B. hat eine Verbindung $C_7H_6Cl_2$, welche bei der Oxydation Monochlorbenzoësäure giebt, offenbar die Formel $C_6H_4Cl—CH_2Cl$ („Chlorbenzylchlorid“).

Zur Reactionsfähigkeit der chlorirten Benzole vergl. S. 326.

Die Siedepunkte ortsisomerer Substitutionsproducte (o-, m-, p-Verbindungen) liegen stets nahe bei einander, und auch die der übrigen Isomeren entfernen sich nicht weit von jenen.

Bildungsweisen. 1. Bei der Einwirkung von *Chlor* oder *Brom* auf aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen (s. S. 334) je nach den Bedingungen entweder Additionsproducte oder (besonders leicht bei Gegenwart von Jod oder Aluminiumchlorid) Substitutionsproducte (s. B. 18, 607). *Jod* wirkt nur unter den bereits S. 334 besprochenen Bedingungen direct substituirend. Aus Benzol erhält man der Reihe nach die gechlorten Verbindungen bis zu C_6Cl_6, welches unter Vermittelung von Molybdänpentachlorid, Jodtrichlorid etc. bei höherer Temperatur entsteht. Auch Hexabrom-, aber nicht Hexajodbenzol existirt. Bei Toluol und seinen Homologen tritt das Halogen in der *Kälte* bei Aus-

schluss directen Sonnenlichtes oder bei Jodgegenwart nur in den *Benzolkern*, beim Einleiten in die Dämpfe des *siedenden* Kohlenwasserstoffs hingegen oder bei directem Sonnenlicht ohne Jodzusatz fast ausschliesslich in die *Seitenkette* (*Beilstein*; *Schramm*; s. a. B. **13**, 1216).

2. Aus *Sauerstoffverbindungen* (Phenolen, aromatischen Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Säuren) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (-bromid):



$$C_6H_5.OH + PCl_5 = C_6H_5Cl + POCl_3 + HCl.$$

3. Aus den (*Nitro*- oder) primären *Amidoverbindungen*, indem man dieselben zunächst in Diazoverbindungen (s. d.) überführt und diese mit Kupferchlorür resp. -bromür oder Jodkalium kocht (*Sandmeyer*, B. **17**, 1633, 2650; vgl. *Gattermann*, B. **23**, 1218):



$$C_6H_5.N{=}N.Cl = C_6H_5Cl + N_2;$$



$$C_6H_5.N{=}N.Cl + KJ = C_6H_5J + KCl + N_2.$$

Die Bromverbindungen entstehen auch durch Kochen der Diazoperbromide (s. d.) mit absolutem Alkohol; nach ähnlicher Reaction die Fluorverbindungen.

3a. Durch Behandeln der primären *Hydrazine* mit Jod und Jodkalium (B. **20**, R. 552).

4. Aus den halogensubstituirten *Säuren* durch Erhitzen mit Kalk:



$$C_6H_4Cl{-}CO_2H = C_6H_5Cl + CO_2.$$

Monochlor-, -brom- und -jodbenzol sind farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeiten (Siedepunkte s. die Uebersicht).

Dichlor- und -brombenzole existiren als o-, m- und p-Verbindungen. Die p- und in geringerer Menge auch die o-Verbindungen entstehen direct (s. S. 326), die m-Verbindungen erhält man indirect aus m-Dinitrobenzol nach 3. Die Paraverbindungen sind fest (s. Tab.), die Isomeren flüssig.

Die Bedeutung der **Di- und Tribrombenzole** für die Benzoltheorie ist S. 322 dargelegt worden. Das durch directe Substitution entstehende **Trichlorbenzol** hat die Constitution 1 : 2 : 4 (asymmetrisch). Es entsteht auch aus dem Benzolhexachlorid s. S. 335.

Hexachlor- und -brombenzol entstehen bei durchgreifender Chlorirung (Bromirung) des Benzols, Toluols, Naphtalins etc.; ferner aus Tetrachlor- und -bromkohlenstoff nach S. 329. Fest und destillirbar.

Fluorbenzol, C_6H_5Fl, ist eine bei 85⁰ siedende Flüssigkeit.

Monochlortoluol, $C_6H_4Cl(CH_3)$, und **-bromtoluol,** $C_6H_4Br(CH_3)$, existiren als Biderivate des Benzols wieder als o-, m- und p-Modificationen.

Durch Chloriren (Bromiren) des Toluols nach S. 314 entstehen die Para- und Ortho-verbindungen in annähernd gleichen Mengen. Das Meta-Chlortoluol erhält man aus Chlor-p-Toluidin, $C_6H_3.Cl(NH_2)CH_3$ (aus p-Toluidin und Chlor), nach 3. Die Paraverbindungen sind in der Kälte fest (s. Tab.), die Isomeren flüssig. Durch Oxydation entstehen Halogenbenzoësäuren (s. o.).

Benzylchlorid, $C_6H_5-CH_2Cl$ (*Cannizzaro*). Entsteht durch Chloriren kochenden Toluols; analog entsteht **Benzylbromid,** das durch Jodkalium in **Benzyljodid** umwandelbar ist. Diese Verbindungen sind ihrem Verhalten nach die *Halogenwasserstoffester* des *Benzylalkohols*, $C_6H_5-CH_2.OH$, aus welchem sie durch Halogenwasserstoff entstehen und in welchen sie durch längeres Kochen mit viel Wasser (besser Kaliumcarbonat) übergehen. Kochen mit Kaliumacetat liefert den Essigester dieses Alkohols, mit Kaliumsulfhydrat das bezügliche Mercaptan, mit Ammoniak die Aminbasen desselben.

Farblose Flüssigkeiten, schwerer wie Wasser, welche unzersetzt sieden und die Schleimhäute der Nase und der Augen aufs Empfindlichste reizen (wie auch z. B. o-Bromtoluol). Ihre Oxydation führt zu Benzoësäure. — Benzylchlorid dient in der Technik zur Darstellung von Bittermandelöl (s. d.), sowie zur Darstellung von Farbstoffen.

Benzalchlorid, $C_6H_5-CHCl_2$, und **Benzotrichlorid,** $C_6H_5-CCl_3$, entstehen bei weiterer Chlorirung siedenden Toluols, sowie aus den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, dem Bittermandelöl, C_6H_5-CHO, und der Benzoësäure, $C_6H_5-CO_2H$ (resp. Benzoylchlorid, C_6H_5-COCl, s. d.), durch Phosphorpentachlorid. Dem Benzylchlorid ähnliche Flüssigkeiten, welche beim Ueberhitzen mit Wasser in die zugehörigen Sauerstoffverbindungen zurückverwandelt werden und durch Oxydationsmittel in Benzoësäure übergehen. Beziehungen zu Zimmtsäure und Malachitgrün siehe bei diesen.

Chlorbrombenzole, C_6H_4ClBr, **Chlorjodbenzole** und andere gemischte Derivate existiren in grosser Anzahl. Desgleichen sind

Substitutionsproducte ungesättigter Kohlenwasserstoffe bekannt, wie **β-Bromstyrol,** $C_6H_5-CBr=CH_2$, **α-Bromstyrol,** $C_6H_5-CH=CHBr$, und so fort.

XIX. Nitrosubstitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Beim Behandeln von Benzolderivaten (nicht nur Kohlenwasserstoffen) mit concentrirter Salpetersäure werden dieselben meist leicht unter spontaner Erwärmung gelöst und in Nitroverbindungen verwandelt, welche auf Wasserzusatz ausfallen. Je nach den Bedingungen und der Natur des zu „nitrirenden" Körpers treten eine oder gleich mehrere Nitrogruppen ein (letzteres z. B. beim Phenol).

Die Nitrogruppe tritt *in den Kern*, nur sehr selten in die Seitenkette ein.

Uebersicht:

$C_6H_5(NO_2)$ *Nitrobenzol* fl., S.-P. 206⁰	$C_6H_4(NO_2)_2$ o-, m-, p-*Dinitrobenzole* fest, Sm.-P. 118, 90 u. 171⁰	$C_6H_3(NO_2)_3$ s-Trinitrobenzol fest, Sm.-P. 121⁰
$C_6H_4(CH_3)(NO_2)$ o-, m-, p-*Nitrotoluol* S.-P. 223, 230 u. 238⁰ p-: fest	$C_6H_3(CH_3)_2(NO_2)$ Nitroxylole z. B. 1:3:4 (NO_2 in 4) fl., S.-P. 238⁰	$C_6H_2(CH_3)_3(NO_2)$ etc. Nitromesitylen fest, Sm.-P. 42⁰, S.-P. 255⁰
$C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$ *Dinitrotoluole*	$C_6H_4Cl(NO_2)$ Nitrochlorbenzole	$C_6Br_4(NO_2)_2$ etc. Tetrabromdinitrobenzol

Nitroverbindungen entstehen auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diazoverbindungen bei Gegenwart von Kupferoxydul (*Sandmeyer*, B. 20, 1494).

Die Nitroverbindungen sind meist schwach gelblich gefärbte, unzersetzt destillirende, mit Wasserdämpfen übergehende Flüssigkeiten, oder farblose oder schwach gelbliche Prismen oder Nadeln; zuweilen sind sie auch intensiv gelb oder roth gefärbt. Viele verpuffen beim Erhitzen. Sie sind schwerer als Wasser und darin unlöslich, hingegen in Alkohol, Aether und Eisessig meist leicht löslich.

In den meisten Nitroverbindungen ist die Nitrogruppe, wie bei den Nitromethanen, *sehr fest gebunden*, und nicht gegen andere Gruppen austauschbar. Ferner werden sie wie jene durch *Reduction* in saurer Lösung leicht in die entsprechenden *Amidoverbindungen* (in alkalischer Lösung in Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen [s. d.]) übergeführt.

Hingegen können sie nicht analog Bildungsweise 1. der Nitromethane (S. 110) durch Einwirkung von Silbernitrit auf Chlorbenzol etc. dargestellt werden.

Nitrobenzol, $C_6H_5(NO_2)$ (*Mitscherlich* 1834). Entsteht (unter Erwärmen) beim allmäligen Eintragen von Benzol in rauchende Salpetersäure oder beim Mischen desselben mit der berechneten Menge Salpetersäure-Schwefelsäure-Mischung. Hellgelbliche, intensiv nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt (Sm.-P. + 3⁰).

Dinitrobenzole, $C_6H_4(NO_2)_2$. Entstehen beim Kochen von Benzol mit rauchender Salpetersäure; dabei, wie in allen analogen Fällen, treten die beiden Nitrogruppen zu einander in die *Meta*-Stellung (nebenher entsteht nur wenig o- und p-Verbindung), und beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man reines m-Dinitrobenzol in langen, farblosen Prismen oder Nadeln.

Die o-Verbindung bildet Tafeln, die p-Verbindung Nadeln (beide farblos); sie werden indirect aus den betr. Dinitranilinen durch Eliminirung von NH_2 dargestellt.

Durch Reduction entstehen zunächst die drei Nitraniline, dann die Phenylendiamine (S. 357 und 363).

Das o-Dinitrobenzol vermag eine Nitrogruppe beim Kochen mit Natronlauge gegen Hydroxyl, mit Ammoniak gegen Amid auszutauschen unter Bildung von o-Nitrophenol, $C_6H_4(NO_2)(OH)$, resp. o-Nitranilin, $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$. Die Meta-verbindung ist durch Ferricyankalium oxydirbar zu α- und β-Dinitrophenol.

Nitrotoluole, $C_6H_4(CH_3)(NO_2)$. Durch Nitrirung des Toluols entstehen *Para*- und *Ortho*- (kaum *Meta*-) Nitrotoluol. Ersteres ist fest (grosse Prismen), letzteres flüssig; sie werden zur Farbenfabrikation, letzteres auch als Parfümeriemittel verwendet (Mirbanöl). Das *Meta*nitrotoluol ist indirect zugänglich [aus m-Nitro-p-Toluidin, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(NH_2)$, durch die *Griess*'sche Reaction, s. d.].

Bei weiterer Nitrirung entstehen

Dinitrotoluole, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$, von der Constitution $CH_3:NO_2:NO_2 = 1:2:4$ und $1:2:6$, welche wieder die beiden Nitrogruppen in m-Stellung zu einander enthalten. (Constitution siehe S. 324.)

Die meisten dieser Nitroverbindungen sind wegen der Ueberführbarkeit in Aminbasen von technischer Wichtigkeit.

Chlor- und Bromnitrobenzole.

Beim Nitriren von Chlor- (Brom-) -benzol entstehen *Para*- und in geringerer Menge *Ortho*-chlor-(brom-)-nitrobenzole. Die Metaverbindungen sind indirect zugänglich, indem man in m-Nitranilin eine Amidogruppe gegen Halogen austauscht. Die Paraderivate haben einen höheren Schmelzpunkt als die Isomeren, die Metaverbindungen meist einen höheren als die Ortho-Derivate, eine Gesetzmässigkeit, welche sich vielfach in anderen Fällen wiederholt. Auch sind die Para-derivate meist schwerer in Alkohol löslich. Die Ortho- und Para-Verbindungen tauschen beim Kochen mit Kali das Halogen gegen Hydroxyl aus, desgleichen beim Erhitzen mit Ammoniak gegen Amid (nicht aber die Metaverbindungen).

Im **Trinitrochlorbenzol,** $C_6H_2(NO_2)_3.Cl$, ist das Chloratom durch den acidificirenden Einfluss der Nitrogruppen so leicht beweglich geworden, dass die Verbindung sich wie ein Säurechlorid verhält; daher der Name Pikrylchlorid (Chlorid der Pikrinsäure). S. S. 326.

Nitroxylole, -mesitylen, -pseudocumol etc. (siehe Tabelle) existiren z. Th. in vielen isomeren Modificationen.

o-, m- und p-**Nitrostyrol,** $C_6H_4(NO_2)(C_2H_3)$, sind auf Umwegen zugänglich; durch Nitriren von Styrol entsteht das

α-**Nitrostyrol,** $C_6H_5CH{=}CH(NO_2)$, welches die Nitrogruppe in der Seitenkette enthält, wie daraus hervorgeht, dass es auch aus Benzaldehyd und Nitromethan mittelst Chlorzink darstellbar ist:



$$C_6H_5.CHO + CH_3(NO_2) = C_6H_5.CH{=}CH(NO_2) + H_2O.$$

Es liegt hier einer der relativ seltenen Fälle vor, *dass beim directen Nitriren* einer Substanz *die Nitrogruppe in die Seitenkette tritt* (vergl. diesbez. B. **18**, 935, 2438; B. **19**, 836).

o-**Nitrophenylacetylen,** $C_6H_4(NO_2)—C{\equiv}CH$, entsteht durch Kochen der o-Nitrophenylpropiolsäure mit Wasser. Farblose Nadeln.

Nitrosoderivate der Kohlenwasserstoffe.

Eine aromatische Substanz, welche die *Nitrosogruppe* NO an Stelle eines Benzol-wasserstoffatoms enthält, scheint das

Nitrosobenzol, $C_6H_5(NO)$, zu sein, welches durch Einwirkung von Nitrosylchlorid, NO.Cl, auf in Benzol gelöstes Quecksilberdiphenyl entsteht. Es ist nur wenig bekannt.

XX. Amidoderivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

(Uebersicht siehe S. 346.)

Die einfachste aromatische Base, das Anilin, kann aufgefasst werden 1. als Benzol, in welchem ein Wasserstoffatom gegen die Amidogruppe ersetzt ist („*Amidobenzol*"), oder 2. als Ammoniak,

Uebersicht:

	Primäre	Secundäre	Tertiäre
Monamine	$C_6H_5.NH_2$ **Anilin** [—8] (183)	$(C_6H_5)_2NH$ **Diphenylamin** [54] (302)	$(C_6H_5)_3N$ Triphenylamin (127)
	$C_6H_4(CH_3)NH_2$ **Toluidine** o-: m-: p-: (199) (200) [45] (198)	*Alkylirte Basen:*	
		$C_6H_5.NH.CH_3$ Methylanilin (192)	$C_6H_5.N(CH_3)_2$ **Dimethylanilin** (192)
	$C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ (6) Xylidine, z. B. (217)	$C_6H_5.NH.C_2H_5$ Aethylanilin (204)	$C_6H_5.N(C_2H_5)_2$ Diäthylanilin (213)
	$C_6H_2(CH_3)_3NH_2$ Pseudocumidin [62]	*Nitrosamine:*	*Nitrosoderivate:*
	$C_6H_4(NO_2)NH_2$ Nitraniline o-: m-: p-: [71] [114] (285) [147]	$(C_6H_5)_2N.NO$ Nitrosodiphenylamin [66]	$C_6H_4(NO).N(CH_3)_2$ (?) Nitrosodimethylanilin [85]
		Säurederivate:	
		$C_6H_5.NH(C_2H_3O)$ **Acetanilid** [114]	$C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_3O)$ Methylacetanilid [99]
	$C_6H_5(CH_2.NH_2)$ Benzylamin (183)	$CO(NHC_6H_5)_2$ Carbanilid [235]	$CO(N.C_6H_5)$ Phenylcyanat (163)
	$C_6H_5(CH_2.CH_2.NH_2)$ Phenäthylamin (193) etc.	$CS(NHC_6H_5)(NH_2)$ Phenylsulfoharnstoff [154] etc.	$CS(N.C_6H_5)$ Phenylsenföl (222) etc.
Diamine etc.	$C_6H_4(NH_2)_2$ **Phenylendiamine** o- [102] (252), m- [63] (287), p- [147] (267)	$C_6H_4(NH_2)[N(CH_3)_2]$ **Amidodimethylanilin** (p) [41] (257); $C_6H_4(NH_2)(NH.C_6H_5)$ Amidodiphenylamin (p) [66]	
	$C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ Toluylendiamine z. B. 1:2:4 [99] (286)	$NH<\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{matrix}$ p-Diamidodiphenylamin [158]	
	$C_6H_3(NH_2)_3$ Triamidobenzole	$NH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ p-Tetramethyldiamidodiphenylamin	

in welchem ein Wasserstoffatom gegen die Phenylgruppe C_6H_5 ausgetauscht ist („*Phenylamin*"). Ersterer Auffassung entsprechend leiten sich von allen Benzolkohlenwasserstoffen Amidoverbindungen ab, und zwar sowohl *Monamine* als *Diamine*, *Tri-*

amine etc. — Nach letzterer Auffassung kann in das Ammoniak die Phenylgruppe erneut eintreten, unter Bildung von *secundären* oder *tertiären* Aminen. Auch durch Eintritt von Alkoholradicalen in die obigen Monamine, Diamine etc. können secundäre und tertiäre Amine, und selbst *quaternäre* Ammoniumverbindungen entstehen.

Auch in die Seitenkette kann NH_2 etc. eintreten.

So ist eine ausserordentlich grosse Zahl aromatischer Basen theoretisch möglich, und thatsächlich bekannt (siehe Tabelle). Dieselben sind z. Th. den Stickstoffbasen der Alkoholradicale in hohem Grade ähnlich, bilden mit Säuren (oft unter Wärmeentwickelung) Salze, mit Platinchlorid Doppelsalze, besitzen basischen Geruch, bilden mit flüchtigen Säuren an der Luft weisse Nebel, destilliren meist unzersetzt u. s. f. Im Allgemeinen sind sie aber schwächere Basen als die alkoholischen Amine, indem die Phenylgruppe C_6H_5 nicht, wie die Alkoholradicale, positiven, vielmehr negativen Charakter (s. o.) besitzt; daher werden die Salze des Diphenylamins schon durch Wasser zersetzt, und Triphenylamin hat keine basischen Eigenschaften mehr, während Dimethylanilin stark ausgeprägten Basencharakter besitzt.

Die Diamine haben wieder stärker basischen Charakter als die Monamine, und sind in Wasser leichter löslich.

A. Primäre Monamine.

Isomerien. Die Isomerien der aromatischen Amine entsprechen z. Th denjenigen der fetten Amine (s. S. 123). Z. B. sind isomer Dimethylanilin, Methyltoluidine und Xylidine. Ferner entstehen Isomeriefälle dadurch, dass die Amidogruppe sich das eine Mal im Benzolkern, das andere Mal in der Seitenkette befindet. Endlich können noch alle die Isomerieverhältnisse der aromatischen Kohlenwasserstoffe (der Biderivate etc.) in Betracht kommen.

Constitution. Nach S. 124 und dem Folgenden ist ein Amin sehr leicht als primär oder secundär etc. zu charakterisiren. Ob die Amidogruppe im Benzolkern oder in der Seitenkette sich befindet, ergiebt sich sowohl aus den Bildungsweisen (siehe unten) als aus dem Verhalten (S. 349 ff.).

Bildungsweisen. 1. Die wichtigste Bildungsweise der primären aromatischen Basen (auch der Diamine etc.) ist diejenige durch *Reduction* der *Nitroverbindungen* (s. S. 343):

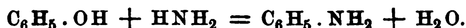
Nitrobenzol: $C_6H_5.NO_2 + 6H = 2H_2O + C_6H_5.NH_2$ (Anilin);
Dinitrobenzole: $C_6H_4(NO_2)_2 + 12H = 4H_2O + C_6H_4(NH_2)_2$ (Phenylendiamine).

Die Reduction der Nitro- zu Amidoverbindungen, „**Amidirung**“, erfolgt besonders in saurer Lösung, z. B. durch allmäliges Eintragen derselben in ein erwärmtes Gemisch von Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure, in der Technik durch Eisen und (wenig) Salzsäure (*Béchamp*) oder Essigsäure; öfters auch durch Zink(-staub) und Salzsäure oder Essigsäure, ferner durch Schwefelammonium (*Zinin*), bei gewissen nitrirten Säuren durch Eisenvitriol und Barytwasser u. s. f.

Schwefelammonium wirkt gemässigter als Zinn und Salzsäure und dient daher besonders zur partiellen Reduction von Dinitroverbindungen (s. Nitranilin). Zu letzterem Zweck kann man sich auch einer alkoholischen salzsauren Zinnchlorürlösung bedienen (B. **19**, 2161).

Auch durch Reduction von Nitrosoverbindungen entstehen Amine (siehe Nitrosodimethylanilin).

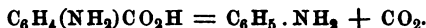
2. Aus *Phenolen* durch Erhitzen mit *Chlorzink*- oder Chlorcalciumammoniak auf 300°, neben secundären Basen (*Merz*):



$$C_6H_5.OH + HNH_2 = C_6H_5.NH_2 + H_2O.$$

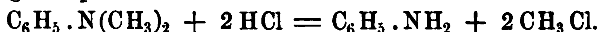
Leichter tritt diese Reaction ein bei Anwesenheit negativer Gruppen, z. B. bei den Nitrophenolen (B. **19**, 1749).

3. Aus Amidosäuren durch Abspaltung von Kohlensäure:



$$C_6H_4(NH_2)CO_2H = C_6H_5.NH_2 + CO_2.$$

4. Aus *secundären* und *tertiären* Basen, welche durch Einführung von Alkoholradicalen in primäre aromatische Basen entstanden sind (wie Mono- und Dimethylanilin), kann man diese Alkoholradicale durch Erhitzen mit starker *Salzsäure* auf z. B. 180° in Form von Chlormethyl wieder abspalten unter Rückbildung der primären Basen:



$$C_6H_5.N(CH_3)_2 + 2HCl = C_6H_5.NH_2 + 2CH_3Cl.$$

Bei noch höherer Temperatur wirkt das abgespaltene Chlormethyl(-alkyl) weiter auf das primäre Amin ein, indem Wasserstoff des Benzolkerns gegen das Alkoholradical ausgetauscht wird und so dem ursprünglichen Amin *homologe* primäre Basen sich bilden; z. B. entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Methylanilin auf 335° salzsaures Toluidin:



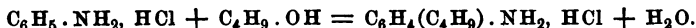
$$C_6H_5.NH(CH_3), HCl = C_6H_5.NH_2 + CH_3Cl = C_6H_4(CH_3)NH_2, HCl.$$

In analoger Weise erhält man aus Trimethylphenylammoniumjodid, $C_6H_5.N(CH_3)_3J$, schliesslich jodwasserstoffsaures Mesidin, $C_6H_2(CH_3)_3.NH_2$, HJ.

Salzsaures Diphenylamin zeigt diese Reaction nicht.

Die in den Kern tretenden Methylgruppen nehmen in diesem die Para- oder Ortho-, nicht aber die Metastellung zum Amid ein.

4[a]. Auf gleichem Princip beruht die Bildung von Amidoisobutylbenzol durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Isobutylalkohol auf 250°:



$$C_6H_5 . NH_2, HCl + C_4H_9 . OH = C_6H_4(C_4H_9) . NH_2, HCl + H_2O.$$

5. Bildung von Amidoverbindungen aus Nitrohalogenbenzolen oder o-Dinitrobenzolen siehe S. 344.

6. Durch Erhitzen der Kaliumsalze von Sulfonsäuren mit Natriumamid, $NaNH_2$ (B. **19**, 902).

7. Durch Erhitzen von Chlorbenzol etc. mit Ammoniak können die aromatischen Amine nicht erhalten werden (s. S. 339).

Das Benzylamin aber und analog constituirte Basen, welche die Amidogruppe in der Seitenkette enthalten, entstehen durchaus nach den zur Darstellung der Amine der Fettreihe gültigen Methoden, z. B. das Benzylamin durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Ammoniak (besser Acetamid); oder durch Reduction des Benzaldehyd-hydrazons u. s. f.

Entsprechendes gilt auch für secundäre und tertiäre Basen dieser Art.

Eigenschaften. Die primären Monamine sind theils flüssige, theils feste und schön krystallisirte Basen. Sie sind in reinem Zustande farblos, bräunen sich aber leicht an der Luft. Sie besitzen einen nicht unangenehmen, schwach basischen Geruch. In Wasser ist Anilin etwas löslich (1 : 31), die Homologen weniger.

Verhalten. 1. Mit Säuren bilden sie meist gut krystallisirende *Salze*, die gewöhnlich in Wasser leicht löslich sind. Mit sehr schwachen Säuren, z. B. Kohlensäure, vereinigen sie sich indess nicht und werden daher aus ihren Salzen durch Natriumcarbonat in freier Form abgeschieden. Oft wirkt auch Natriumacetat in gleicher Weise (wenn keine Acetate existiren). Mit manchen Metallsalzen entstehen Doppelverbindungen, besonders mit *Platinchlorid* [z. B. $2(C_6H_7N, HCl) + PtCl_4$] und mit Chlorgold; auch mit Zinnchlorür, Chlorzink u. s. f. Die Platindoppelsalze sind oft schwer löslich und daher zur Isolirung der Basen geeignet.

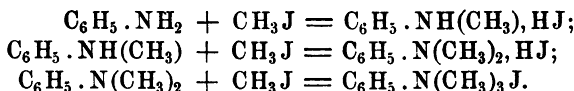
Ausserdem existiren sogenannte Additionssalze dieser Basen, z. B. Anilin-chlorzink, $2 C_6H_7N + ZnCl_2$.

2. Beim Erhitzen von Anilin mit Kalium (oder Natrium) wird Wasserstoff durch Metall ersetzt unter Bildung von C_6H_5NHK und

$C_6H_5NK_2$. Diese Verbindungen („Anilinkalium“) geben mit Brombenzol Di- und Triphenylamin. Mit Wasser zersetzen sie sich sofort.

3. Verhalten gegen conc. Schwefelsäure, Salpetersäure und Halogene s. S. 376 und 356.

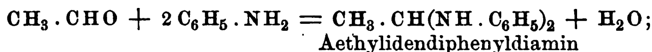
4. Durch *Methyljodid* etc. (ferner *Benzylchlorid*) entstehen *secundäre*, *tertiäre* und *quaternäre* Verbindungen (völlige Analogie mit den primären Fettbasen):



$$C_6H_5.NH_2 + CH_3J = C_6H_5.NH(CH_3),HJ;$$
$$C_6H_5.NH(CH_3) + CH_3J = C_6H_5.N(CH_3)_2,HJ;$$
$$C_6H_5.N(CH_3)_2 + CH_3J = C_6H_5.N(CH_3)_3J.$$

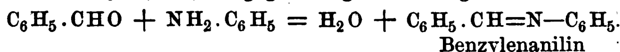
Aus den jodwasserstoffsauren Salzen der secundären und tertiären Basen werden diese durch Natron in Freiheit gesetzt, zur Gewinnung der Ammoniumbasen hingegen muss man feuchtes Silberoxyd verwenden (s. S. 125). — Weiteres s. u.

5. *Aldehyde* reagiren mit den primären Basen unter Wasseraustritt, z. B.:



$$CH_3.CHO + 2\,C_6H_5.NH_2 = CH_3.CH(NH.C_6H_5)_2 + H_2O;$$
Aethylidendiphenyldiamin

Benzaldehyd (s. d.) hingegen reagirt wie folgt:



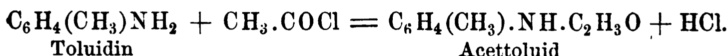
$$C_6H_5.CHO + NH_2.C_6H_5 = H_2O + C_6H_5.CH{=}N{-}C_6H_5.$$
Benzylenanilin

6. Wie die Säuren mit Ammoniak Säureamide bilden, so können sie mit Anilin etc. zu *Säure„aniliden“* zusammentreten, z. B. Essigsäure mit Anilin zu Acetanilid, $C_6H_5.NH(C_2H_3O)$:



$$C_6H_5.NH_2 + C_2H_3O.OH = C_6H_5.NH(C_2H_3O) + H_2O.$$

Diese Anilide können als *acetylirte* etc. *Amine* oder aber als *phenylirte* etc. *Amide* betrachtet werden; letzterer Auffassung entspricht die Schreibweise $C_2H_3O.NH(C_6H_5)$. Sie sind in ihrem chemischen Verhalten den gewöhnlichen Säureamiden, speciell den alkylirten Amiden (s. S. 186), vollkommen analog, werden also durch Alkalien wieder in ihre Componenten gespalten, und entstehen auch nach analogen Methoden, z. B. beim Erhitzen der Säure, oder besser ihres Anhydrides oder Chlorides mit dem betreffenden Amin, z. B.:



$$C_6H_4(CH_3)NH_2 + CH_3.COCl = C_6H_4(CH_3).NH.C_2H_3O + HCl.$$
Toluidin — Acettoluid

7. Durch Erwärmen mit *Chloroform* und alkoholischem Kali geben die primären Basen wie jene der Fettreihe betäu-

bend riechende Isonitrile (vergl. S. 124). Beim Erwärmen mit *Schwefelkohlenstoff* entstehen Sulfoharnstoffe, und aus diesen durch Phosphorsäure *Senföle* (s. S. 124 und 279).

8. Durch *salpetrige Säure* werden die primären aromatischen Amine (vergl. u. 10.) in saurer Lösung in *Diazoverbindungen* (s. d.), bei Abwesenheit von Säure in Diazoamidoverbindungen (s. d.) übergeführt.

Die Diazoverbindungen gehen beim Kochen mit Wasser in Phenole über, so dass indirect NH_2 gegen OH austauschbar ist, wie dies bei den primären Aminen der Fettreihe direct der Fall ist. Durch Erwärmen der Amine mit Aethylnitrit in alkoholischer Lösung wird die Amidogruppe „eliminirt", d. h. gegen Wasserstoff ersetzt.

9. Die Oxydationsproducte der primären Basen sind sehr mannigfaltig; je nach den Bedingungen entstehen Phenole, Chinone, Azoverbindungen, Anilinschwarz etc. Ein Gemisch von Anilin und Toluidin giebt Fuchsin (s. d.).

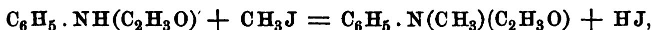
10. Die Basen, welche das Amid in der Seitenkette enthalten, haben im Gegensatz zu den rein aromatischen Aminen ganz den Charakter der Amine der Fettreihe. Sie sind also z. B. *nicht in Diazoverbindungen überführbar.*

B. Secundäre Monamine.

Man hat zu unterscheiden: *„rein aromatische"*, secundäre Monamine, wie Diphenylamin, von den *„gemischten"* secundären Basen, welche einen aromatischen Rest und ein Radical der *Fettreihe* enthalten.

Bildungsweisen. 1. Gemischte secundäre Basen entstehen aus den primären durch Behandeln mit *Jodmethyl* etc. (*Hofmann*), s. S. 350.

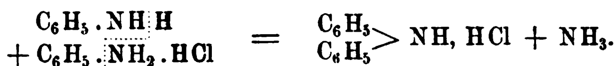
Die Reaction bleibt gewöhnlich nicht bei der Einführung eines Alkoholradicals stehen, sondern führt gleich weiter zu tertiären Basen. Um letzteres zu vermeiden, kann man das Jodalkyl etc. auf die acetylirten primären Basen (resp. deren Natriumverbindungen, *Hepp*), z. B. auf Acetanilid, einwirken lassen:



$$C_6H_5 . NH(C_2H_3O) + CH_3J = C_6H_5 . N(CH_3)(C_2H_3O) + HJ,$$

und die zunächst entstandene Acetylverbindung verseifen. Die secundären werden von den tertiären Basen durch Behandlung mit salpetriger Säure getrennt (s. u. Nitrosamine).

2. Rein aromatische secundäre Amine entstehen durch Erhitzen der *primären Basen* mit ihren *salzsauren Salzen*:



$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH\,H \\ + C_6H_5.NH_2.HCl \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} > NH, HCl + NH_3.$$

Auch „unsymmetrische" Basen (mit zwei verschiedenen Radicalen) sind so dargestellt worden.

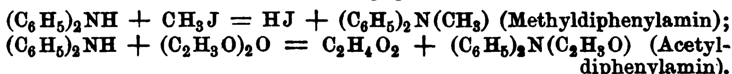
3. Ferner entsteht Diphenylamin durch Erhitzen von Phenol mit Anilinchlorzink (s. z. B. B. 17, 2639) und

4. durch Einwirkung von Brombenzol auf Anilinkalium (s. S. 350).

Verhalten. 1. Die gemischten secundären Basen haben ausgeprägt basische Eigenschaften, die rein aromatischen hingegen nicht (s. S. 347).

2. Abbau der gemischten Basen durch Salzsäure s. S. 348.

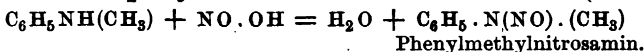
3. Der *Wasserstoff* der Imidgruppe ist noch durch ein *Alkohol-* oder *Säureradical* (auch gegen K oder Na) ersetzbar, z. B.:



$(C_6H_5)_2NH + CH_3J = HJ + (C_6H_5)_2N(CH_3)$ (Methyldiphenylamin);
$(C_6H_5)_2NH + (C_2H_3O)_2O = C_2H_4O_2 + (C_6H_5)_2N(C_2H_3O)$ (Acetyldiphenylamin).

4. Die secundären Basen geben weder Isonitril- noch Senfölreactionen (s. S. 124).

5. Mit *salpetriger Säure* entstehen die *Nitrosamine* (S. 124):

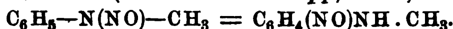


$$C_6H_5NH(CH_3) + NO.OH = H_2O + C_6H_5.N(NO).(CH_3)$$
Phenylmethylnitrosamin.

Diese Nitrosamine sind neutrale, in Wasser unlösliche Oele, welche beim Erhitzen mit Zinnchlorür wieder die secundären Basen zurückbilden und durch gelinde Reductionsmittel Hydrazine (s. S. 127) liefern.

Sie dienen zur Reindarstellung der secundären Basen, da nur sie aus der sauren Lösung eines Gemisches primärer, secundärer und tertiärer Basen durch Natriumnitrit als (nicht basische) Oele ausgefällt werden.

Digerirt man die Nitrosamine mit alkoholischer Salzsäure, so entstehen Verwandte des Nitrosodimethylanilins, indem die Nitrosogruppe „in den Kern wandert" (*O. Fischer* und *Hepp*, B. 19, 2991; 20, 1247):



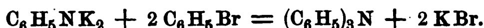
$$C_6H_5—N(NO)—CH_3 = C_6H_4(NO)NH.CH_3.$$

C. Tertiäre Monamine.

Dieselben sind wieder entweder rein aromatische oder gemischte (fett-aromatische) Basen.

Bildungsweisen. 1. Gemischte Basen entstehen durch *Alkylirung* der primären oder secundären Basen (s. S. 350). Statt mit Methylchlorid oder -jodid kann man diese Basen mit Methylalkohol und Salzsäure erhitzen.

2. Triphenylamin (rein arom. Base) entsteht durch Einwirkung von Brombenzol, C_6H_5Br, auf Dikaliumanilin (vergl. S. 350):

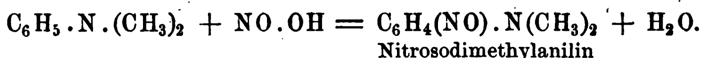


$$C_6H_5NK_2 + 2\,C_6H_5Br = (C_6H_5)_3N + 2\,KBr.$$

Verhalten. 1. Die rein aromatischen tertiären Amine vermögen im Gegensatz zu den gemischten *keine Salze* zu bilden.

2. Mit Chloroform entstehen keine Isonitrile, mit Schwefelkohlenstoff keine Senföle, mit Säurechloriden keine Säurederivate; Jodmethyl bildet gleich quaternäre Verbindungen.

3. *Salpetrige Säure* wirkt auf die tertiären aromatischen Basen ein unter Bildung von *Nitrosoverbindungen*, welche die Nitrosogruppe an den Benzolkern gebunden enthalten:



$$C_6H_5.N.(CH_3)_2 + NO.OH = \underset{\text{Nitrosodimethylanilin}}{C_6H_4(NO).N(CH_3)_2} + H_2O.$$

(Unterschied von den tertiären Basen der Fettreihe.)

Solche Nitrosoverbindungen gehen (entgegen den Nitrosaminen, s. vor. S.) durch Reduction in Amidoverbindungen (Diamine, s. u.) über. — Ueber die Constitution dieser Nitrosobasen s. übrigens S. 358.

D. Die quaternären Basen

entsprechen vollkommen den quaternären Basen der Fettreihe. Das Trimethylphenylammoniumhydroxyd, $C_6H_5.N(CH_3)_3.OH$, z. B. ist eine farblose, stark alkalische, bitter schmeckende Substanz, welche in der Hitze in Dimethylanilin und Methylalkohol zerfällt. Nicht alle tertiären Amine sind im Stande, Ammoniumverbindungen zu liefern.

E. Diamine, Triamine etc.

Bildung. 1. Durch *Reduction* der *Di-(Poly-)nitrokohlenwasserstoffe* oder der *Nitroamido*-verbindungen. So entstehen aus den Dinitrobenzolen die Phenylendiamine, $C_6H_4(NH_2)_2$, siehe Tab. S. 346. Die o- und p-Diamine werden am besten aus den o- und p-Nitroamidoverbindungen (S. 357) gewonnen.

Analog entsteht Tetramidobenzol durch Reduction von zweifach nitrirtem m-Diamidobenzol.

2. Ferner kann man in ein Monamin [zumal ein secundäres oder tertiäres, wie $C_6H_5{-}N(CH_3)_2$] eine neue Amidogruppe in p-Stellung einführen, indem man jenes zunächst durch Paarung mit salzs. *Diazobenzol* (s. d.) in einen *Azofarbstoff*, z. B. Benzol-azo-dimethylanilin, überführt, und diesen durch Reduction *spaltet* (siehe bei den Azoverbindungen).

In ganz analoger Weise sind auch Triamidoverbindungen darstellbar.

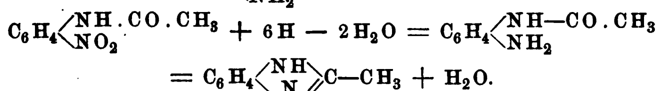
3. Darstellung von Diaminen aus *Nitrosoverbindungen tertiärer Amine*: siehe Amidodimethylanilin, $C_6H_4(NH_2)[N(CH_3)_2]$.

Verhalten. Die Diamine und Polyamine sind feste, meist in Tafeln oder Blättchen krystallisirende, unzersetzt destillirende Verbindungen. In Wasser sind sie, zumal in der Wärme, leicht löslich. Sie sind farblos, bräunen sich indessen meistens schnell an der Luft. Ihre Unbeständigkeit wächst mit der Anzahl der vorhandenen Amidogruppen. Der leichten Oxydirbarkeit entsprechend, geben sie mit Eisenchlorid oft charakteristische Färbungen, so das o-Phenylendiamin eine dunkelrothe, das 1, 2, 3-Triamidobenzol eine violette, dann braune Farbe.

Die *drei isomeren* Arten von Diaminen *unterscheiden* sich wesentlich durch ihr Verhalten:

a) **Orthodiamine.** 1. In einer Lösung von o-Phenylendiamin giebt Eisenchlorid einen in gelbrothen Nadeln krystallisirenden Niederschlag von salzsaurem Diamidophenazin.

2. Die Säurederivate der o-Verbindungen gehen durch innere Anhydridbildung in amidinartige Körper, sogenannte „*Anhydrobasen*", über. So entsteht bei der Reduction von o-Nitroacetanilid mit Zinn und Salzsäure das „Phenylenäthenylamidin", ein Derivat des Aethenylamidins, $CH_3{-}C\langle{}^{NH}_{NH_2}$ (Ann. **209**, 339):



$$C_6H_4\langle{}^{NH.CO.CH_3}_{NO_2} + 6H - 2H_2O = C_6H_4\langle{}^{NH-CO.CH_3}_{NH_2}$$
$$= C_6H_4\langle{}^{NH}_{N}\rangle C{-}CH_3 + H_2O.$$

Auch beim directen Erhitzen der o-Diamine mit Säuren entstehen derartige Verbindungen.

3. Zwischen *Aldehyden* und den salzsauren Diaminen tritt eine ähnliche Reaction ein, und es entstehen die sogenannten *Aldehydinbasen* (*Ladenburg*, B. **11**, 590; **19**, 2025) unter Freiwerden von Chlorwasserstoff. Analog liefert das Glyoxal Chinoxalin (s. d.), und manche Doppelketone reagiren ebenso. — Mit Sulfocyanwasserstoff entstehen Senföle (Ann. **221**, 1).

4. *Salpetrige Säure* führt die o-Diamine in die sog. *Azimidoverbindungen* über, z. B. das o-Phenylendiamin in Azimidobenzol, = Amidoazophenylen, $C_6H_4\langle{}^{NH}_{N}\rangle N$ (B. **9**, 219, 1524; **15**, 1878, 2195; **19**, 1757).

b) **Metadiamidobasen.** 1. Durch *salpetrige Säure* (selbst Spuren) entstehen gelbbraune *Farbstoffe* (siehe Bismarckbraun).

2. Mit *Diazobenzolchlorid* entstehen *Azofarbstoffe* (s. Chrysoidin).

3. Mit *Nitrosodimethylanilin*, oder beim Zusammenoxydiren mit Para-Diaminen entstehen *blaue*, beim darauf folgenden Kochen *rothe Farbstoffe* (s. Toluylenroth).

4. Mit CNSH bilden sich Phenylendiharnstoffe (A. **221**, 1).

c) **Paradiamidoverbindungen.** 1. Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht *Chinon*, $C_6H_4O_2$ (s. d.), resp. ein Homologes, am Geruch erkennbar.

2. Die p-Diamine, welche eine primäre Amidogruppe enthalten, geben in verdünnter, saurer, schwefelwasserstoffhaltiger Lösung mit Eisenchlorid *violette* resp. *blaue* schwefelhaltige *Farbstoffe* der Thiodiphenylamingruppe (S. 359).

3. Durch gemeinschaftliche Oxydation von Paradiaminen, welche eine Amidogruppe enthalten, mit einem Monamin oder einem Meta-Diamin entstehen Indamine (s. d.).

Anilin.

Anilin, *Amidobenzol*, *Phenylamin*, $C_6H_5.NH_2$ (s. S. 345).

Wurde zuerst beobachtet 1826 von *Unverdorben* bei der trockenen Destillation des Indigo („Krystallin"), dann von *Runge* 1834 im Steinkohlentheer („Kyanol"); wurde von *Fritsche* 1841 durch Destillation von Indigo mit Kali („Anilin"), von *Zinin* 1842 durch Reduction von Nitrobenzol („Benzidam") dargestellt und von *A. W. Hofmann* 1843 genau untersucht.

Vorkommen im Steinkohlentheer und im Knochenöl.

Darstellung. Fabrikmässig wird das Anilin (seit 1864) durch Reduction von Nitrobenzol mit Eisenspänen und wenig Salzsäure, und darauf folgende Destillation mit Wasserdämpfen dargestellt. — Es bildet eine farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack, die sich an der Luft bald gelb bis braun färbt und schliesslich verharzt. S.-P. 183°. Specif. Gew. (0°) = 1,036. Löst sich in 31 Thln. Wasser. Brennt mit russender Flamme. Giftig. Wirkt nicht auf Lackmus. Ist in der Hitze stärker, in der Kälte schwächer als Ammoniak. Die Salze reagiren sauer. Ist ein gutes Lösungsmittel für manche sonst schwer lösliche Verbindungen (Indigo, Schwefel).

Das *Verhalten* des Anilins ist sehr sorgfältig untersucht worden. Oxydation in alkalischer Lösung (durch Permanganat z. B.) führt zu Azobenzol; mit Arsensäure entsteht besonders das Violanilin, $C_{18}H_{15}N_3$ (ein violetter Farbstoff), desgleichen unter dem oxydirenden Einfluss des Nitrobenzols. Eine Lösung von freiem Anilin wird durch Chlorkalklösung vorübergehend violett gefärbt (sehr empfindliche Reaction). Die Lösung in conc.

Schwefelsäure wird durch ein Körnchen Bichromat erst roth, dann blau. Kaliumbichromatlösung erzeugt in einer sauren Anilinsulfatlösung einen dunkelgrünen, dann schwarzen Niederschlag (Anilinschwarz), dann tritt Bildung von Chinon (s. d.) ein. Ein Gemisch von Anilin und Toluidin ist oxydirbar zu Fuchsin, Mauvanilin etc.; ein Gemisch von Anilin und p-Diaminen zu Safraninen (s. d.).

Chlor (s. unten) liefert Trichloranilin, Jod Monojodanilin; chlorsaures Kali und Salzsäure Chloranil. Einwirkung von salpetriger Säure: siehe Diazoverbindungen; von Salpetersäure: siehe Nitranilin; von Schwefelsäure: siehe Sulfanilsäure. Erhitzen mit Glycerin und conc. Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol führt zum Chinolin. Kochen mit Schwefel bildet Thioanilin, $(C_6H_4.NH_2)_2S$; Erhitzen mit Harnstoff Diphenylharnstoff, $CO(NHC_6H_5)_2$, unter Austritt von Ammoniak. *Zu letzterer Reaction sind viele Analoga bekannt.*

Salze. **Salzsaures Anilin,** $C_6H_5.NH_2$, HCl: grosse weisse Tafeln, sich an der Luft leicht grünlichgrau färbend, unzersetzt destillirbar. — **Anilinsulfat,** $(C_6H_7N)_2$, H_2SO_4: schöne weisse, in Wasser schwer lösliche Krystallblätter. — **Salzsaures Anilin-Platinchlorid,** $(C_6H_7N, HCl)_2$, $PtCl_4$: gelbe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen.

Substitutionsproducte des Anilins.

Anilin wird durch Halogene weit leichter wie Benzol substituirt, so dass durch Chlor oder Brom in wässeriger Lösung gleich drei Halogenatome eintreten; Jod bildet Monojodanilin. Zur Darstellung von **Monochlor-(brom-)-anilin** „schützt" man das Anilin, indem man es in Form der Acetylverbindung (d. i. des Acetanilids) verwendet. Dies wird durch Chlor in wässeriger Suspension hauptsächlich in **p-Chlor-acetanilid** übergeführt, durch dessen Verseifung man leicht p-Chloranilin erhält (weisse Krystalle, Sm.-P. 71⁰, S.-P. 231⁰). Die **o**- und **m**-Verbindungen (beide flüssig) stellt man indirect dar z. B. durch Reduction von o- oder m-Chlor-(Brom-)-nitrobenzol.

In den Monochlor-(brom-)-anilinen ist der *basische* Charakter durch den Eintritt des Halogens *abgeschwächt*, am meisten in den o-Verbindungen. Das (*α*-)**Trichloranilin,** $C_6H_2Cl_3(NH_2)$ (Krystalle, unzersetzt flüchtig), verbindet sich mit Säuren nicht mehr. — o- und p-Chloranilin können nur noch zwei Atome Chlor aufnehmen unter Bildung des Trichloranilins: $NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6$; m-Chloranilin aber kann auch in **Tetra-** und **Pentachloranilin** übergeführt werden.

Die **Bromaniline** verhalten sich durchweg ähnlich.

Nitraniline.

Anilin wird von conc. Salpetersäure gleichfalls weit *energischer* angegriffen wie Benzol. Zur Bildung der Mononitroproducte

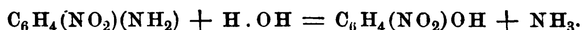
muss man das Anilin (wie oben) „schützen“, was durch Verwendung seiner Acetylverbindung, oder durch Nitriren bei Gegenwart von viel concentrirter Schwefelsäure erreicht wird. In letzterem Falle entstehen alle drei Nitraniline, überwiegend die m-Verbindung. Beim Nitriren von Acetanilid entstehen **o-** und überwiegend **p-Nitracetanilid,** $C_6H_4(NO_2)(NH.C_2H_3O)$, welche leicht durch Kali oder Salzsäure verseift werden.

Auch entstehen o- und p-Nitranilin beim Erhitzen des o- und p-Chlor- oder Bromnitrobenzols, oder der Aether der entsprechenden o- und p-Nitrophenole, $C_6H_4(NO_2)(O.C_2H_5)$, oder dieser Nitrophenole selbst (B. **19**, 1749) mit Ammoniak auf 180°. o-Nitranilin wird auch dargestellt durch Nitriren der Acetylsulfanilsäure (B. **18**, 294).

Die Nitraniline werden ferner aus den entsprechenden Dinitrobenzolen durch partielle Reduction erhalten (z. B. durch Schwefelammonium).

Die drei Nitraniline (s. Tab. S. 346) bilden gelbe, in Alkohol leicht, in Wasser sehr wenig lösliche Nadeln oder Prismen. Die o- und m-Verbindung sind mit Wasserdämpfen flüchtig, das p-Nitranilin nicht. Durch Reduction gehen sie in die Phenylendiamine über.

o- und p-Nitranilin geben beim Kochen mit Alkalien Nitrophenole:



$$C_6H_4(NO_2)(NH_2) + H.OH = C_6H_4(NO_2)OH + NH_3.$$

Auch **Di-** und **Trinitranilin** sind bekannt; letzteres, das **Pikramid,** $C_6H_2(NO_2)_3(NH_2)$ (gelbe Nadeln, Sm.-P. 188°), verhält sich wie ein Amid der Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, indem es in letztere sehr leicht durch verseifende Mittel übergeht. Vergl. S. 326.

Sulfosäuren des Anilins siehe bei „Sulfosäuren“.

Alkylirte Aniline.

Methylanilin, $C_6H_5NH.(CH_3)$ (*Hofmann*), wird aus dem technischen Methylanilin (aus salzsaurem Anilin + Methylalkohol) durch Vermittelung seines Nitrosamins (s. f. S.) oder auch nach S. 351 gewonnen (s. B. **10**, 327, 588). Ist etwas leichter wie Wasser, und riecht anilinähnlich, aber etwas stärker und aromatischer.

Sein Sulfat ist nicht krystallisirbar und ätherlöslich. Chlorkalklösung färbt es violett, dann braun. Uebergang in p-Toluidin: S. 348.

Das **Methylanilinnitrosamin,** $C_6H_5.N(NO)(CH_3)$, ist ein gelbes, aromatisch riechendes, nicht für sich, aber mit Wasserdämpfen destillirbares Oel ohne basische Eigenschaften. Es zeigt die „*Lieber-*

mann'sche (Nitroso-) Reaction", indem es, wenn man es mit Phenol und Schwefelsäure erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge übersättigt, eine intensiv blaue Färbung giebt. *Diese Reaction ist allen Nitrosaminen und vielen anderen Nitrosoverbindungen eigenthümlich* (siehe B. **15**, 1529).

Dimethylanilin, $C_6H_5.N(CH_3)_2$ (*Hofmann*), ist ein scharf basisch riechendes, in der Kälte erstarrendes Oel. Seine Salze sind nicht krystallisirbar. Es verbindet sich mit Jodmethyl schon in der Kälte zu $N(C_6H_5)(CH_3)_3J$, welches durch Destillation wieder in die Componenten zerfällt. Zugehörige Ammoniumbase: s. S. 353. **Chlorkalk** färbt das Dimethylanilin nur schwach gelblich. — Ein Wasserstoffatom [das zu $N(CH_3)_2$ in p-Stellung befindliche] ist in ihm leicht beweglich, z. B. durch salpetrige Säure gegen eine Nitrosogruppe austauschbar (s. S. 353); daher tritt das Dimethylanilin mit Säurechloriden, Aldehyd etc. vielfach zu complicirteren Substanzen zusammen, so mit Carbonylchlorid, $COCl_2$, zu Tetramethyldiamidobenzophenon (s. d.) resp. zu Methylviolett (s. d.), mit Benzaldehyd zu Leukomalachitgrün (s. d.) u. s. f. Gelinde Oxydationsmittel (z. B. Chloranil) führen es in Methylviolett über.

p-**Nitrosodimethylanilin,** $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2$ (Constit. s. u.), bildet schöne grüne Blättchen oder Tafeln vom Sm.-P. 85⁰; sein salzsaures Salz gelbe Nadeln. Dient zur Darstellung von Farbstoffen (Methylenblau, Indophenol, Gallocyanin etc.). Wird durch Kaliumpermanganat oder Ferridcyankalium zu p-**Nitrodimethylanilin,** $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_2$ (Sm.-P. 162⁰), oxydirt (welches man auch direct neben der m-Verbindung durch Nitriren von Dimethylanilin gewinnt), durch nascirenden Wasserstoff in das zu den p-Diaminen (S. 363) gehörende Amidodimethylanilin, $C_6H_4(NH_2).N(CH_3)_2$, verwandelt. Kochen mit Natron führt es in Nitrosophenol und Dimethylamin über.

Verwandt sind: p-**Nitrosoanilin,** $C_6H_4(NO)(NH_2)$ (Constit. s. u.), blaue Nadeln, welches durch Einwirkung von Ammoniumacetat auf Nitrosophenol entsteht (B. **20**, 2471), und p-**Nitrosomonomethylanilin,** $C_6H_4(NO)(NH.CH_3)$ (Constit. s. u.), grüne Blätter oder stahlblaue Prismen, welches durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure aus Methylanilinnitrosamin durch Umlagerung sich bildet (s. S. 352).

Das Nitrosophenol ist ein Chinonderivat, $C_6H_4{<}{}^{O}_{N.OH}$; daher enthält Nitrosodimethylanilin wahrscheinlich keine Nitroso-, sondern eine Isonitrosogruppe, entsprechend den Formeln (B. **20**, 532, 1569):

$C_6H_4{<}{}^{N.OH}_{N(CH_3)_2Cl}$ (salzsaures Salz) und $C_6H_4{<}{}^{N>O}_{N(CH_3)_2}$ (freie Base).

Entsprechendes gilt für Nitroso-anilin und -methylanilin.

Di- und Triphenylamin.

Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$ (*Hofmann*), bildet angenehm blumenartig riechende weisse Blätter von brennendem, aromatischem Geschmack; es ist in Wasser kaum, in Alkohol, Aether und Ligroïn leicht löslich. Das **salzsaure Salz**, $C_{12}H_{11}N,HCl$ (s. S. 347), ein weisses Krystallmehl, bläut sich an der Luft. Eine Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure wird durch Spuren von Salpetersäure intensiv blau gefärbt (sehr empfindliche Reaction auf Salpetersäure). Bildet beim Erhitzen mit Ameisensäure und Chlorzink Acridin (s. d.). Dient zur Darstellung von Diphenylaminblau und von Aurantia (s. u.).

Das **Diphenylnitrosamin**, $(C_6H_5)_2N.NO$, mittelst Aethylnitrit gewonnen, bildet diamantglänzende, gelbliche Tafeln. Das **o-Dinitrodiphenylamin**, $(C_6H_4.NO_2)_2NH$, bildet rothe Nadeln, die analoge **p**-Verbindung gelbe Prismen. Das **Hexanitrodiphenylamin**, $C_{12}H_5(NO_2)_6N$, bildet gelbe Prismen und hat die Eigenschaften einer schwachen Säure (acidificirender Einfluss der Nitrogruppen auf den Imidwasserstoff); sein Ammoniaksalz ist ein gelber Farbstoff, der früher unter dem Namen *Aurantia* verwendet wurde. Ueber **Amido-** (und **Oxy-**)**verbindungen** des **Diphenylamins** (Tab. S. 346) und daraus derivirende Farbstoffe siehe auch bei Safranin.

Durch Methylirung des Diphenylamins entsteht das (flüssige) **Methyldiphenylamin**, $(C_6H_5)_2N.CH_3$.

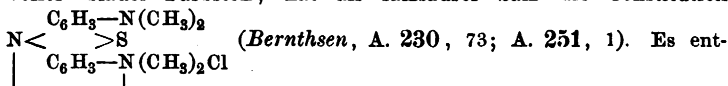
Thiodiphenylamin, $C_{12}H_9NS, = NH<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>S$. Entsteht durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel. Gelbliche Blätter. Sm.-P. 180^0. Unzersetzt destillirbar.

Triphenylamin, $N(C_6H_5)_3$, bildet grosse Tafeln. Siehe S. 347.

Farbstoffderivate des Diphenylamins.

a) Methylenblaugruppe. Das Thiodiphenylamin — das in seiner Constitution an Anthracen, Acridin und Phenazin (s. d.) erinnert — geht durch den Eintritt von $NH_2, N(CH_3)_2, OH$ etc. in *Leukoverbindungen* (s. Rosanilin) von *Farbstoffen* über. So ist das

Diamidothiodiphenylamin, Leukothionin, $C_{12}H_7NS(NH_2)_2$, die Leukoverbindung des um zwei Wasserstoffatome ärmeren **Thionins**, $C_{12}H_9N_3S$, dessen salzsaures Salz das **Lauth**'sche **Violett** bildet, und das **Methylenblau** (*Caro* 1876), ein zumal für Baumwolle sehr werthvoller blauer Farbstoff, hat als salzsaures Salz die Constitution



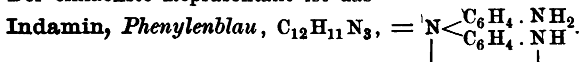
$$N<\begin{matrix}C_6H_3-N(CH_3)_2\\C_6H_3-N(CH_3)_2Cl\end{matrix}>S$$

(*Bernthsen*, A. **230**, 73; A. **251**, 1). Es entsteht u. a. durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Amidodimethylanilin plus Schwefelwasserstoff.

b) Indamine und Indophenole. Als *Indamine* bezeichnet man nach *Nietzki* grüne bis blaue Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Amine, z. B. Dimethylanilin, oder durch Zusammenoxydiren von p-Diaminen mit (Mon-) Aminen in der Kälte entstehen.

Der einfachste Repräsentant ist das

Indamin, *Phenylenblau*, $C_{12}H_{11}N_3$, = $N{<}^{C_6H_4 . NH_2}_{C_6H_4 . NH}$.

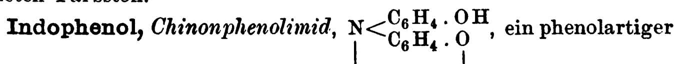


Es entsteht durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und p-Phenylendiamin, und geht durch Reduction in p-Diamidodiphenylamin, $NH(C_6H_4.NH_2)_2$ (S. 346), über. Analog wird das

„Dimethylphenylengrün", *Tetramethylindaminchlorid*, $C_{16}H_{19}N_3$, aus p-Amidodimethylanilin und Dimethylanilin dargestellt, und giebt bei der Reduction Tetramethyl-p-diamidodiphenylamin, $NH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (S. 346). — Die Indamine sind unbeständige, als Zwischenglieder bei der Safraninfabrikation wichtige Verbindungen.

Auch sauerstoffhaltige Verbindungen („Indophenole", *Witt*) leiten sich [durch Austausch von NH_2 resp. $N(CH_3)_2$ gegen OH (Erwärmen mit Alkali)] hiervon ab, z. B. das **Phenolblau** (*Indoanilin*), $N{<}^{C_6H_4 . N(CH_3)_2}_{C_6H_4 . O}$, welches durch Oxydation von Amidodimethylanilin mit Phenol entsteht. Sein mittelst Naphtol (s. d.) hergestelltes Analogon, das **α-Naphtolblau,** bildet einen blauen, technisch verwendeten Farbstoff.

Indophenol, *Chinonphenolimid*, $N{<}^{C_6H_4 . OH}_{C_6H_4 . O}$, ein phenolartiger



(s. S. 379), in Alkohol roth, in Alkali blau löslicher Farbstoff, entsteht u. a. durch Oxydation von p-Amidophenol mit Phenol. Seine Leukoverbindung ist das p-**Dioxydiphenylamin,** $NH(C_6H_4.OH)_2$, welches die Eigenschaften des Diphenylamins und eines Phenols in sich vereinigt. (B. **16**, 2843; **18**, 2912.)

Säurederivate des Anilins, Anilide.

Phenylsulfaminsäure, $C_6H_5.NH.(SO_3H)$, ist der Typus der noch wenig bekannten organischen Sulfaminsäuren, $SO_2{<}^{OH}_{NR_2}$, welche aus den Aminen durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin oder -anhydrid in der Kälte entstehen, z. B. in Chloroformlösung. Die freien Säuren sind sehr unbeständig, ähnlich der Aethylschwefelsäure; die Salze, z. B. phenylsulfaminsaurer Baryt $[C_6H_5.NH.SO_3]_2Ba$, beständiger und krystallisirbar. Vgl. B. **23**, 1653.

Formanilid, $C_6H_5.NH.(CHO)$, aus Anilin und Ameisensäure darstellbar, ist insbesondere darum erwähnenswerth, weil sein Natriumsalz nach der Formel $C_6H_5.NNa.(CHO)$, sein Silbersalz aber nach der Formel $C_6H_5.N:CH(OAg)$ reagirt (vgl. B. **23**, 2274, R. 659),

welche letztere den Isomeren der Amide, den auf S. 192 behandelten Imidohydraten und Imidoäthern entspricht.

Acetanilid, $C_6H_5 . NH . (C_2H_3O)$. Am bequemsten durch mehrtägiges Sieden von Anilin mit Eisessig oder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anilin bei Gegenwart von Natronlauge (B. 23, 2962) darstellbar.

Schöne weisse Prismen, vom Sm.-P. 115° und S.-P. 304°, in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Leicht verseifbar (s. S. 350). Findet als Fiebermittel, „*Antifebrin*", Verwendung. Sein Imidwasserstoffatom ist gegen Natrium ersetzbar unter Bildung des krystallinischen *Natriumacetanilids* (s. S. 187), $C_6H_5 . N . Na(C_2H_3O)$, das von Wasser wieder zersetzt wird.

Durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid entsteht

Thioacetanilid, $CH_3—CS . NHC_6H_5$ (analog Acetothiamid, S. 190); durch Erhitzen mit Chlorzink der Farbstoff Flavanilin (s. d.).

Methylacetanilid, $C_6H_5 . N(CH_3)(C_2H_3O)$, soll als Mittel gegen Kopfschmerz verwendet werden.

In *fast allen Verbindungen* der *Fettreihe*, welche *Ammoniakabkömmlinge* von Alkoholen oder Säuren oder Alkoholsäuren sind und noch unersetzten Ammoniakwasserstoff enthalten, *kann man letzteren* (meist indirect, z. Th. oder ganz) *gegen Phenyl ersetzen.* Dadurch entsteht eine ausnehmend grosse Zahl phenylirter (auch tolylirter, xylylirter etc.) Verbindungen, z. B.:

Phenylglycocoll, $\begin{matrix} CH_2—NH . C_6H_5 \\ \dot{C}O . OH \end{matrix}$, aus Chloressigsäure und Anilin;

Phenylimidobuttersäure, $CH_3—C(NC_6H_5)—CH_2—CO_2H$, aus Anilin und Acetessigsäure(ester);

Carbanilid, $CO(NHC_6H_5)_2$, aus Phosgen und Anilin (s. a. S. 273);

Phenylcyanat, $CO : N . C_6H_5$, aus Phosgen und salzsaurem Anilin (eine scharf riechende, zu Thränen reizende, den Cyansäureäthern ganz analoge Flüssigkeit);

Phenylsenföl, $C_6H_5N : CS$ (S.-P. 222°), von Senfölcharakter;

Diphenylsulfoharnstoff, $CS(NHC_6H_5)_2$, aus Anilin durch Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff darstellbar (glänzende Blätter; Sm.-P. 154°; wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Phenylsenföl und Triphenylguanidin gespalten);

Mono-, Tri- und **Tetraphenylsulfoharnstoff; phenylirte Guanidine** u. s. f. Siehe auch Tab. 346.

Homologe des Anilins (siehe Tab. S. 346).

1. Die drei *Toluidine*, $C_6H_4(CH_3)(NH_2)$, entstehen durch Reduction der drei Nitrotoluole (S. 344). **p-Toluidin** (*Muspratt* und *Hofmann* 1845) ist fest, **o-Toluidin** flüssig. Dieselben sind auch im Steinkohlentheeröl vorhanden.

Das rohe technische Nitrotoluol giebt bei der Reduction ein Gemisch von o- und p- neben wenig m-Toluidin; die ersteren sind z. B. auf Grund der relativen Schwerlöslichkeit des p-Toluidinoxalats von einander zu trennen (s. a. z. B. B. **16**, 908).

Das **m-Toluidin** (flüssig) lässt sich aus m-Nitrotoluol oder m-Nitrobenzaldehyd darstellen (s. z. B. B. **15**, 2009).

Die Siedepunkte der drei isomeren Toluidine sind fast identisch (198 bis 200⁰); hingegen sind die Schmelzpunkte der Acetylverbindungen sehr verschieden (o-: 107⁰, p-: 147⁰, m-: 65⁰), und letztere dadurch für die Charakterisirung der Toluidine von Wichtigkeit.

o-Toluidin wird durch Chlorkalklösung violett, durch Eisenchlorid blau gefärbt, nicht aber das p-Toluidin. Ueberführung durch Oxydation in Fuchsin s. d. — Schützt man bei der Oxydation die Amidogruppe durch Einführung von Acetyl, so kann man das Methyl zu Carboxyl oxydiren und so zu *Amidobenzoësäure* gelangen, während die Amidoverbindungen durch Kaliumpermanganat in Azoverbindungen (s. S. 364) übergeführt werden.

Verbindungen, wie **Methyl-** und **Dimethyl-p-Toluidin, Acettoluid,** $C_6H_4(CH_3).NH(C_2H_3O)$, **Ditolylamin,** $\{C_6H_4(CH_3)\}_2NH$, **Phenyltolylamin,** $NH(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)$, **Nitrotoluidine,** $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(NH_2)$, etc. sind in grosser Zahl dargestellt, und den entsprechenden Phenylverbindungen ähnlich.

2. **Benzylamin,** $C_6H_5—CH_2.NH_2$, das alkoholische Amin des Benzylalkohols, ist isomer den Toluidinen. Farblose, basische, unzersetzt siedende Flüssigkeit. Entsteht am besten durch Erhitzen von Benzylchlorid, $C_6H_5—CH_2Cl$, mit Acetamid, $NH_2(C_2H_3O)$, zunächst als Acetylverbindung, $C_6H_5—CH_2.NH(C_2H_3O)$. Sein *Verhalten* (s. S. 351) ist durchaus *analog* dem des *Methylamins*, als dessen Phenylabkömmling es zu betrachten ist.

3. *Xylidine*, $C_6H_3(CH_3)_2.NH_2$, können der Theorie nach in sechs isomeren Modificationen existiren, welche alle bekannt sind. Das **Amido-o-xylol,** ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:2:4$), ist fest (Sm.-P. 49⁰), die fünf anderen sind flüssig. Die Siedepunkte liegen zwischen 212 und 226⁰. Das technische Xylidin enthält fünf dieser Verbindungen, darunter wesentlich **m-Xylidin,** ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4$), S.-P. 212⁰, und **Paraxylidin** (1 : 4 : 2); es dient zur Darstellung von Azofarbstoffen.

4. *Amidotrimethylbenzole*, $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$. Durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol auf etwa 300⁰ entsteht salzsaures Amidotrimethylbenzol. Man hat so dargestellt das ψ-(**Pseudo-**) **Cumidin** (*Amidopseudocumol*, $CH_3 : CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:2:4:5$, Sm.-P. 62⁰, S.-P. 235⁰) und das **Mesidin** (*Amidomesitylen*, Constitution 1 : 3 : 5 : 2; fl.; S.-P. 230⁰). Das ψ-Cumidin dient gleichfalls zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Isomer mit den obigen Basen sind **Amidoäthylbenzol**, $C_6H_4.(NH_2).(C_2H_5)$, und **Amidopropylbenzol**, $C_6H_4(NH_2)(C_3H_7)$.

5. Ferner kennt man z. B. **Amidoisobutylbenzol**, $C_6H_4(C_4H_9)(NH_2)$; **Tetramethylamidobenzole**, $C_6H(CH_3)_4.NH_2$ (*Amidodurol*, *Prehnidin*); **m-Isocymidin**, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)NH_2$, und **Pentamethylamidobenzol**, $C_6(CH_3)_5.NH_2$.

Diamine und Polyamine (s. a. S. 353).

1. Unter den **Phenylendiaminen**, $C_6H_4(NH_2)_2$ (s. Tab. S. 346), ist die **Meta**-verbindung (*Zinin* 1844) am leichtesten — durch Reduction von m-Dinitrobenzol — zugänglich. Tafeln. Geht durch salpetrige Säure in Bismarckbraun über; schon höchst geringe Mengen von salpetriger Säure können an der mit dem Diamin eintretenden Gelbfärbung erkannt werden (s. B. **14**, 1015). Das **Para**-*Phenylendiamin* (*Hofmann* 1863; Blätter, salzsaures Salz: weisse Tafeln) giebt mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in saurer Lösung den violetten schwefelhaltigen Farbstoff Thionin (s. S. 359). Ein Gemisch der Para- mit der Metaverbindung liefert bei der Oxydation schliesslich ein Diamidophenazin (s. d.). Sein unsymmetrisches Dimethylderivat, das **p-Amidodimethylanilin**, $C_6H_4(NH_2)[N(CH_3)_2]$, nach S. 358 und auch durch Reduction des Azofarbstoffs Helianthin (S. 373) darstellbar (B. **16**, 2235), bildet mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid das Methylenblau (empfindliche Reaction auf Schwefelwasserstoff). Das **Ortho**-*Phenylendiamin* (*Griess* 1861) wird durch Erhitzen mit Brenzcatechin in Hydrophenazin (s. d.), durch Oxydation mit Eisenchlorid in ein Diamidophenazin (s. d.) übergeführt. Vgl. B. **23**, 841. Ein **p-Diamidohexamethylen** ist bekannt (B. **22**, 2168).

2. Das **o-p-Toluylendiamin**, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ (1:2:4), ist als m-Diamin leicht durch Reduction des gewöhnlichen Dinitrotoluols (S. 344) darstellbar. Dient zur Darstellung von Toluylenroth etc. Das **m-p**-*Toluylendiamin*, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ (1:3:4), ist das am leichtesten zugängliche o-Diamin (aus Acet-p-toluid durch Nitriren, Verseifung und Reduction).

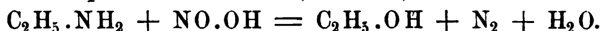
3. Homolog sind die **Xylendiamine**, $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)_2$.

4. **Tetramidobenzole**, $C_6H_2(NH_2)_4$, siehe S. 353; B. **20**, 328; **22**, 1648; B. **23**, 2815, und **Pentamidobenzol**, $C_6H(NH_2)_5$, siehe B. **21**, 1541, 1706, sind sehr unbeständige, durch Oxydation leicht veränderliche Verbindungen.

XXI. Diazo- und Azoverbindungen; Hydrazine.

A. Diazoverbindungen.

Zwischen den primären Amidoverbindungen der Benzolreihe und jenen der Fettreihe zeigt sich ein charakteristischer Unterschied im Verhalten gegen salpetrige Säure. Die letzteren werden durch salpetrige Säure in Alkohole übergeführt, ohne dass ein Zwischenproduct entstände (s. S. 124):



$$C_2H_5.NH_2 + NO.OH = C_2H_5.OH + N_2 + H_2O.$$

Die aromatischen Amine können zwar eine analoge Umwandlung (s. a. S. 365) erleiden, aber es entstehen wohl charakterisirte Zwischenproducte, die sogenannten Diazoverbindungen, welche von besonderer wissenschaftlicher wie technischer Bedeutung sind. Dieselben sind von *P. Griess* (1860) entdeckt und genauer untersucht worden (Ann. **121**, 257; **137**, 39); ihre Constitution ist durch *Kekulé* aufgeklärt worden.

Bildung. Leitet man in einen Brei von salpetersaurem Anilin und verdünnter Salpetersäure Salpetrigsäuregas ein, so löst sich das Anilinsalz auf und es entsteht eine Flüssigkeit, aus welcher durch Alkohol und Aether schöne, lange, weisse Nadeln von salpetersaurem Diazobenzol, $(C_6H_5N_2).NO_3$, gefällt werden. Dieselben sind an trockener Luft ziemlich beständig, an feuchter Luft zersetzen sie sich leicht, und sind ausgezeichnet durch ihre Fähigkeit, beim Erhitzen oder durch Stoss aufs Heftigste zu explodiren. Die zugehörige Base, das Diazobenzol (S. 367), scheint die Formel $(C_6H_5.N_2).OH$ zu besitzen (so wie dem Salz KNO_3 die Base KOH entspricht).

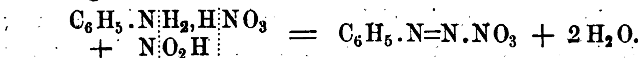
In ähnlicher Weise entstehen aus salzsaurem, schwefelsaurem etc. Anilin bei Gegenwart freier Säure andere Salze des Diazobenzols, z. B. salzsaures Diazobenzol, $C_6H_5N_2.Cl$, schwefelsaures Diazobenzol, $(C_6H_5N_2).SO_4H$. Auch $PtCl_4$-, $AuCl_3$- etc. Doppelsalze existiren. Die Homologen des Anilins, ferner manche Diamine zeigen ein gleiches Verhalten; z. B. giebt das p-Toluidin salzsaures (etc.) Diazotoluol, $C_6H_4(CH_3)N_2.Cl$ etc.

Die Diazoverbindungen werden meist wegen ihrer Unbeständigkeit und Explodirbarkeit nicht in fester Form isolirt, sondern nur in Lösung dargestellt.

Man löst z. B. ein Mol. Anilin in zwei oder mehr Mol. Salzsäure und lässt unter Eiskühlung langsam die berechnete Menge Natriumnitritlösung hinzufliessen. Die Flüssigkeit muss klar bleiben, und es darf keine nennenswerthe Stickstoffentwickelung eintreten. Einen etwaigen Ueberschuss von salpetriger Säure kann man durch Durchblasen von Luft entfernen.

Man behandelt auch wohl die Amidoverbindung, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit salpetriger Säure, oder lässt (in alkoholischer Lösung) Amyl- oder Aethylnitrit bei Gegenwart einer Mineralsäure einwirken.

Die Bildung der Diazoverbindungen erfolgt nach folgender Gleichung:



$$\begin{matrix} C_6H_5.N\vdots H_2,H\vdots NO_3 \\ + \quad N\vdots O_2H\vdots \end{matrix} = C_6H_5.N{=}N.NO_3 + 2\,H_2O.$$

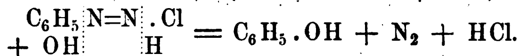
salpetersaures Anilin — salpeters. Diazobenzol

Man nennt die Ueberführung von Amido- in Diazo-verbindungen „**Diazotiren**“.

Die **Constitution** der Diazoverbindungen [z. B. $C_6H_5{-}N{=}N{-}Cl$ (salzsaures Diazobenzol)] ergiebt sich: 1. aus ihrer Fähigkeit, durch Reduction in Hydrazine (s. u.) überzugehen; 2. aus der Bildung von Azofarbstoffen (s. u.) bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf viele Amine und Phenole.

Das Diazobenzol, $C_6H_5{-}N{=}N.OH$, scheint auch öfters mit seiner hypothetischen „Pseudoform“ (vgl. S. 270), $C_6H_5{-}NH{-}NO$, in Reaction zu treten (*Caro*, *Ost*).

Verhalten. 1. Gegen *Wasser*. Eine (schwefelsaure) Lösung eines Diazosalzes scheidet beim Erwärmen allen Stickstoff gasförmig aus, und es entsteht ein Phenol (S. 380), z. B.:

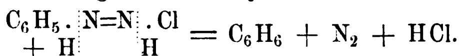


$$\begin{matrix} C_6H_5\vdots N{=}N\vdots .Cl \\ + \; OH\vdots \qquad \vdots H \end{matrix} = C_6H_5.OH + N_2 + HCl.$$

Diese sehr allgemein anwendbare Reaction gestattet also, *Amid gegen Hydroxyl auszutauschen.*

Der Begriff des „*Diazotirens*“ mag hier diese wie die folgenden Reactionen der Kürze wegen mit einschliessen.

2. Gegen *Alkohol*. Werden Diazoverbindungen in fester Form (oder in concentrirter Schwefelsäure gelöst) mit absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, so wird die Diazogruppe meist durch Wasserstoff ersetzt. Der Alkohol giebt hierbei zwei Atome Wasserstoff ab und geht in Aldehyd über:



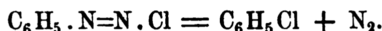
$$\begin{matrix} C_6H_5.\vdots N{=}N\vdots .Cl \\ + \; H\vdots \qquad \vdots H \end{matrix} = C_6H_6 + N_2 + HCl.$$

Auf diese Weise ist man im Stande, eine Diazogruppe, somit eine *Amidogruppe, aus einem Benzolderivat zu eliminiren.*

In mehreren Fällen tritt statt dieser Reaction ein Austausch der Diazogruppe gegen den Alkoholrest $O.C_2H_5$ ein unter Bildung von Aethyläthern von Phenolen; z. B. entstehen aus gechlorten Toluidinen statt Chlortoluolen gechlorte Kresoläthyläther (B. 17, 2703; 22, R. 658).

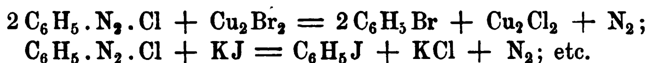
2a. In analoger Weise wirkt *Zinnchlorür* in alkalischer Lösung (vgl. hierzu B. 22, R. 741), während es unter anderen Bedingungen Hydrazine (S. 374) bildet. Desgleichen kann man Amid durch Wasserstoff ersetzen, indem man aus einer Amidoverbindung zunächst ein Hydrazin darstellt und dieses mit Kupfersulfat zersetzt (*Baeyer*, B. 18, 89).

3. Beim Erwärmen einer Diazoverbindung mit einer Lösung von *Kupferchlorür* in Salzsäure tritt Austausch der Diazogruppe gegen Chlor ein (*Sandmeyer*, B. 17, 1633; vgl. a. B. 23, 1218, 1628) (desgleichen bei der Destillation des Platindoppelsalzes der Diazoverbindung mit Soda, zuweilen auch schon beim Behandeln der Diazoverbindung mit rauchender Salzsäure, oder mit Salzsäure bei Gegenwart von Kupferpulver):



$$C_6H_5.N{=}N.Cl = C_6H_5Cl + N_2.$$

4. Erwärmen mit *Kupferbromür* führt analog in eine Brom-verbindung (*Sandmeyer*, B. 18, 1492), Behandlung mit Jodwasserstoff (Jodkalium) in eine Jodverbindung über; Anwendung von Cyankupfer gestattet einen Austausch der Amidogruppe gegen Cyan (B. 17, 2650):



$$2C_6H_5.N_2.Cl + Cu_2Br_2 = 2C_6H_5Br + Cu_2Cl_2 + N_2;$$
$$C_6H_5.N_2.Cl + KJ = C_6H_5J + KCl + N_2; \text{ etc.}$$

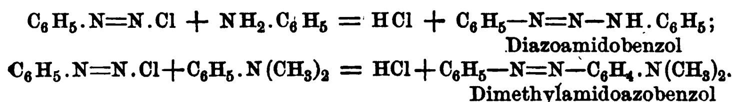
Austausch von Amid gegen Brom ist ferner möglich durch Kochen der Diazoperbromide (s. Diazobenzolperbromid) mit absolutem Alkohol.

5. Durch Schwefelwasserstoff entsteht aus Diazobenzolchlorid Phenylsulfid (s. d. und B. 15, 1683); ferner bei Gegenwart von Kupferoxydul durch salpetrige Säure Nitrobenzol (s. S. 344), durch schweflige Säure Benzolsulfosäure, durch Rhodanwasserstoff Rhodanbenzol, C_6H_5—SCN, durch Cyansäure Phenylcyanat etc. (vgl. B. 23, 738, 1218, 1454, 1628).

Diese Reactionen, von welchen man Nr. 1 bis 4 unter dem Namen **Griess**'sche **Reaction** zusammenfasst, sind ein ausserordentlich wichtiges Mittel zum Austausch von Nitro- resp. Amidogruppen gegen OH, H, Cl, Br, J und CN, und im Laboratorium von *vielfachster Anwendung.*

Soweit sie, wie bei Nr. 3 bis 5, unter dem Einfluss von Kupferoxydul und dessen Salzen oder von Kupferpulver verlaufen, führen sie speciell auch den Namen „*Sandmeyer*'sche Reaction".

6. Lässt man eine Diazoverbindung auf ein *primäres* oder *secundäres Amin* (oder salpetrige Säure auf dies Amin ohne Gegenwart von Säure) einwirken, so entstehen **Diazoamidoverbindungen** (S. 368), welche leicht in **Amidoazoverbindungen** (S. 371) übergehen. Durch Einwirkung der Diazoverbindungen auf *tertiäre Amine* entstehen diese Amidoazoverbindungen direct:



$$C_6H_5.N{=}N.Cl + NH_2.C_6H_5 = HCl + C_6H_5{-}N{=}N{-}NH.C_6H_5;$$
Diazoamidobenzol

$$C_6H_5.N{=}N.Cl + C_6H_5.N(CH_3)_2 = HCl + C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4.N(CH_3)_2.$$
Dimethylamidoazobenzol

Auch mit den *m-Diaminen*, sowie mit *Phenolen* tritt analoge Reaction ein, in letzterem Falle entstehen **Oxyazoverbindungen** (siehe S. 371). Die bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf m-Phenylendiamin oder β-Naphtol (s. d.) eintretende Bildung von (orangerothem) Farbstoff ist eine sehr empfindliche Reaction auf erstere. Diazoamidoverbindungen zeigen dieselbe erst nach Mitwirkung von Essigsäure.

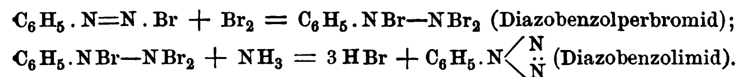
Die *Salze* der *Diazoverbindungen* sind farblose, oft gut krystallisirende Verbindungen, die sich an der Luft und beim Aufbewahren häufig unter heftiger Explosion zersetzen. Sie sind in Wasser meist leicht, in Alkohol wenig, in Aether nicht löslich.

Diazobenzolchlorid, $C_6H_5{-}N{=}N{-}Cl$, bildet farblose Nadeln.

Diazobenzolnitrat, $C_6H_5{-}N{=}N.(NO_3)$ (s. S. 364). Lange Nadeln.

Diazobenzolsulfat, $C_6H_5.N{=}N.(SO_4H)$, ist eine syrupförmige, krystallinisch erstarrende Masse (Prismen). Explodirt bei 160°.

Diazobenzolperbromid, $C_6H_5N{=}N.Br.Br_2$, entsteht aus Diazosalzen durch Zusatz von Bromwasserstoff und Bromwasser als dunkelbraunes, krystallinisch erstarrendes Oel. Gelbe Blättchen. Enthält zwei Atome Brom nur locker gebunden. Mit Ammoniak setzt es sich um zu dem ölförmigen **Diazobenzolimid,** $C_6H_5.N_3$, welches als Phenylderivat der Stickstoffwasserstoffsäure, N_3H, zu betrachten ist:



$$C_6H_5.N{=}N.Br + Br_2 = C_6H_5.NBr{-}NBr_2 \text{ (Diazobenzolperbromid);}$$

$$C_6H_5.NBr{-}NBr_2 + NH_3 = 3\,HBr + C_6H_5.N\langle{}^{N}_{N}\!\!\vdots \text{ (Diazobenzolimid).}$$

Durch concentrirte Kalilauge entsteht aus Diazobenzolnitrat **Diazobenzolkalium,** $C_6H_5N{=}N(OK)$ (??, v. B. 23, 3033), weisse, perlmutterglänzende, leicht in Wasser und Alkohol lösliche, leicht zersetzliche Blättchen, aus deren wässeriger Lösung man durch Metallsalze andere Metallverbindungen, z. B. *Diazobenzolsilber*, darstellen kann. Durch Essigsäure wird aus dem Kaliumsalz das freie **Diazobenzol,** $C_6H_5.N{=}N.OH$ (?), als schweres, sehr schnell sich zersetzendes Oel gefällt.

„Azimidobenzol“, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>N$, entsteht aus o-Phenylendiamin und salpetriger Säure. Weisse Nadeln, Sm.-P. 98°. Von schwach basischem Charakter. Es ist als inneres Anhydrid des einseitig diazotirten Orthodiamins aufzufassen. Die isomere Formel $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>NH$ (N | N) liegt dem hypothetischen „*Pseudoazimidobenzol*“ zu Grunde, von welchem Derivate bekannt sind (vgl. *Zincke*, A. **255**, 339).

B. Diazoamidoverbindungen.

Die Diazoamidoverbindungen sind (z. Th. schwach) gelb gefärbte, krystallisirte, luftbeständige Verbindungen, die sich nicht mit Säuren verbinden.

Bildung s. S. 367.

Verhalten. 1. Die Diazoamidoverbindungen sind in ihrem Verhalten den *Diazoverbindungen* ganz *ähnlich*, indem sie meist zunächst in ihre Componenten, Diazobenzol(salz) und Amin, gespalten werden, welches erstere dann in Reaction tritt.

Das Diazoamidobenzol liefert z. B. beim Kochen mit *Wasser* oder Salzsäure unter Stickstoff-Entwickelung Phenol (und Anilin); mit Bromwasserstoff giebt es Brombenzol und Anilin.

2. Durch erneute Einwirkung von *salpetriger Säure* in saurer Lösung werden sie völlig in Diazoverbindungen übergeführt, z. B.: $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + NO_2H + 2HCl = 2C_6H_5.N_2.Cl + 2H_2O$.

3. Sie *lagern* sich meist leicht in die isomeren Amidoazoverbindungen *um* (*Kekulé*).

Diese Umlagerung tritt besonders leicht bei Gegenwart von etwas salzsaurer Aminbase ein. Man erklärt sie durch Einwirkung der letzteren auf die Diazoamidoverbindung nach folgender Reaction: $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2 + C_6H_5.NH_2$, bei welcher das Anilin (Amin) stets regenerirt wird, so dass eine geringe Menge desselben zur Umsetzung ausreicht. *Der Stickstoff des Amins nimmt hierbei der Azogruppe* (—N=N—) *gegenüber die Parastellung ein.*

Diese Umwandlung tritt bei den Diazoamidoverbindungen des Anilins, sowie des o- und m-Toluidins sehr leicht ein, während sie bei der p-Verbindung schwieriger vor sich geht [die p-Stellung ist beim p-Toluidin bereits durch CH_3 besetzt, so dass hier eine andere (die Ortho-)Stellung eingenommen werden muss]. Weiteres s. S. 371.

4. Der Imidwasserstoff der Diazoamidoverbindungen ist gegen Silber etc. ersetzbar.

Constitution: Vergl. u. A. B. **19**, 3239; **20**, 3004; **21**, 548, 1016, 2557; J. Chem. Soc. (1889) I, 412, 610 etc.

Diazoamidobenzol, $C_6H_5{-}N{=}N{-}NHC_6H_5$ (*Griess*).

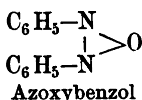
Darstellung durch Zusatz von Natriumnitrit (1 Mol.) zu der Lösung von Anilin (2 Mol.) in Salzsäure (3 Mol.) und Versetzen mit Natriumacetat (B. 17, 641).

Hellgelbe, glänzende Blättchen oder Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Sm.-P. 98°. Weit beständiger als Diazobenzolchlorid etc.

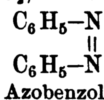
C. Azoverbindungen.

Während die Reduction der Nitroverbindungen in saurer Lösung zu den aromatischen Aminen führt, entstehen bei Anwendung alkalischer Reductionsmittel (Natriumamalgam, Zinkstaub und Natronlauge — auch Kali und Alkohol —) meist Zwischenproducte, die Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen:

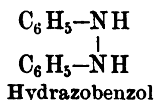
$C_6H_5{-}NO_2$, Nitrobenzol



Azoxybenzol



Azobenzol



Hydrazobenzol

$C_6H_5{-}NH_2$, Anilin.

Die wichtigsten unter diesen sind die Azoverbindungen.

1. Azoxyverbindungen.

Die Azoxyverbindungen sind meist gelbe bis rothe, krystallisirte Substanzen neutraler Reaction, welche durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder zumal Kaliummethylat (B. 15, 865) aus den Nitroverbindungen resultiren. Manche sind auch durch Oxydation von Azoverbindungen erhalten worden. Bei der Reduction gehen sie sehr leicht in Azoverbindungen etc. über.

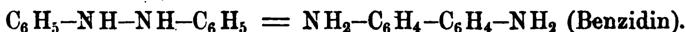
Azoxybenzol (*Zinin*) bildet blassgelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 36°. Wird durch concentrirte Schwefelsäure in das isomere p-Oxyazobenzol, $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4OH$, umgewandelt.

2. Hydrazoverbindungen.

Die Hydrazoverbindungen sind farblose, krystallisirte Verbindungen von neutraler Reaction, welche wie die Azoxyverbindungen nicht unzersetzt flüchtig sind; so zerfällt Hydrazobenzol beim Erhitzen in Azobenzol und Anilin. Sie entstehen durch Reduction von Azoverbindungen mit Schwefelammonium

oder Zinkstaub. Durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid) gehen sie sehr leicht in Azoverbindungen über, langsam schon an der Luft. Stärkere Reductionsmittel, z. B. Natriumamalgam, verwandeln sie in Amidoverbindungen.

Starke Säuren bewirken *Umlagerung* in isomere Abkömmlinge des Diphenyls (s. d.); so entsteht aus Hydrazobenzol durch Salzsäure salzsaures Benzidin (s. d.):



$$C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 = NH_2-C_6H_4-C_6H_4-NH_2 \text{ (Benzidin)}.$$

Diese Umlagerung tritt aber nicht oder nur schwer ein, wenn der zu der Imidgruppe in Parastellung befindliche Wasserstoff durch andere Gruppen ersetzt ist.

Hydrazobenzol, $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$ (*Hofmann*), bildet farblose Blättchen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Sm.-P. 131°. Riecht campherartig. Die Imidwasserstoffe sind durch Acetyl- oder Nitrosogruppen ersetzbar.

3. Azoverbindungen.

Die Azoverbindungen sind rothe oder gelbrothe, krystallisirte, indifferente Substanzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich; einzelne (z. B. Azobenzol) unzersetzt destillirbar. Oxydationsmittel bilden Azoxy-, Reductionsmittel Hydrazo- resp. Amidoverbindungen. Chlor und Brom substituiren.

Auch sogenannte *gemischte* Azoverbindungen, welche ein Benzol- und ein Alkoholradical der Fettreihe enthalten, sind bekannt, z. B. das *Azophenyläthyl*, $C_6H_5-N=N-C_2H_5$ (hellgelbes Oel).

Bildungsweisen. 1. Aus *Nitro-* oder Azoxyverbindungen durch gelinde Reduction, z. B. durch Natriumamalgam, durch alkalische Zinnoxydullösung (B. 18, 2912) etc.

2. Beim Destilliren von Azoxybenzol mit Eisenfeile.

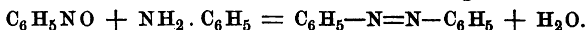
3. Aus Hydrazobenzol durch Oxydation.

4. Aus *Amidoverbindungen* durch Oxydation, z. B. mit Kaliumpermanganat (neben Azoxyverbindungen):



$$2\,C_6H_5.NH_2 + 2\,O = C_6H_5-N=N-C_6H_5 + 2\,H_2O.$$

Azobenzol entsteht aus Nitrosobenzol und essigsaurem Anilin:



$$C_6H_5NO + NH_2.C_6H_5 = C_6H_5-N=N-C_6H_5 + H_2O.$$

Verhalten. Durch Reduction in saurer Lösung entstehen die Amine, durch schwächere Reduction die Hydrazoverbindungen oder statt deren Benzidin bezw. Verwandte desselben.

Azobenzol (*Mitscherlich* 1834), $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, bildet rothe grosse Tafeln vom Sm.-P. 68° und S.-P. 293°.

Azotoluole, $C_6H_4(CH_3)-N=N-C_6H_4(CH_3)$, sind bekannt.

4. Amidoazo- und Oxyazoverbindungen.

In das Azobenzol etc. können Amidogruppen oder Hydroxyle eintreten, wodurch Amido- und Oxyazobenzole entstehen, z. B.:



$$C_6H_5-N=N-C_6H_4(NH_2) \qquad C_6H_5-N=N-C_6H_4(OH).$$

Amidoazobenzol — Oxyazobenzol

Die ersteren sind gleichzeitig Basen und Azoverbindungen, die letzteren sind Azokörper und gleichzeitig Phenole.

Bildung. 1. Amidoazobenzol bildet sich aus Azobenzol durch *Nitrirung*, und *Reduction* des entstandenen Mononitroazobenzols.

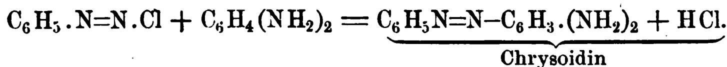
2. Oxyazobenzol entsteht aus Azoxybenzol durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure (s. S. 369).

3. Amidoazoverbindungen entstehen durch *Umlagerung* der Diazoamidoverbindungen nach S. 368, also indirect durch Einwirkung von Diazobenzol etc. auf primäre oder secundäre Amine.

4. Entsprechende Amidoazoverbindungen, deren Amidwasserstoff substituirt ist, entstehen direct durch Einwirkung von *Diazoverbindungen* auf („Paarung", „Combination" mit) *tertiäre(n) Amine(n)* (s. S. 367).

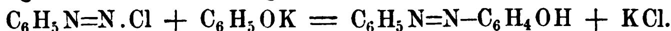
Hierbei tritt die Amidogruppe in die Para-Stellung zur Azogruppe. Ist diese Stellung bereits besetzt, so tritt eine Umlagerung von Diazoamido- in Amidoazoverbindungen wesentlich schwerer ein und es wird alsdann die Ortho-Stellung eingenommen. Die so entstehenden o-Amidoazoverbindungen unterscheiden sich von den Isomeren der Para-Reihe in wesentlichen Punkten.

Mit *m*-Diaminen geben die Diazoverbindungen Diamidoazobenzole:



$$C_6H_5.N=N.Cl + C_6H_4(NH_2)_2 = \underbrace{C_6H_5N=N-C_6H_3.(NH_2)_2 + HCl.}_{\text{Chrysoidin}}$$

Analog entstehen Oxyazoverbindungen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf *Phenole*:



$$C_6H_5N=N.Cl + C_6H_5OK = C_6H_5N=N-C_6H_4OH + KCl.$$

Besonders mit Resorcin (s. d.) und Phenolen der Naphtalinreihe (s. d.) treten solche Reactionen sehr leicht ein.

Die Amido- und Oxyazoverbindungen sind gelbe bis rothe oder braune, krystallisirende Verbindungen, in Alkohol ziemlich

löslich, in Wasser meist unlöslich. Sie haben Farbstoffcharakter (Azofarbstoffe); durch den Eintritt der salzbildenden Gruppen NH_2 etc. oder OH ist der chromogene Charakter (S. 31) des Azobenzols entwickelt worden. So färben die schwach sauren Lösungen von Amidoazobenzol Wolle und Seide schön gelb („*Anilingelb*"), und das *Chrysoidin* ist ein orangerother Farbstoff. Hierhin gehört auch das Bismarckbraun, s. u.

Statt dieser Körper werden als *Farbstoffe* meistens ihre *Sulfosäuren* (s. S. 377) *verwendet*. S. u. „Echtgelb".

Man bezeichnet die Farbstoffe, je nach ihrer Ableitung vom Amido- oder Oxyazobenzol, als *Chrysoidine* oder *Tropäoline*.

Von besonderer Wichtigkeit sind diejenigen Azofarbstoffe, welche im Molecül einen Rest des Naphtalins enthalten (s. d.).

Im (p)-Amidoazobenzol ist die Amidogruppe nach wie vor diazotirbar. Die entstandene Diazoverbindung vermag nun wie salzsaures Diazobenzol wieder mit Aminen oder Phenolen Azoverbindungen zu geben, welche man *Dis-azo-*(Tetrazo-) *verbindungen* nennt (B. 15, 25), z. B. $C_6H_5—N{=}N—C_6H_4—N{=}N—C_6H_4.(OH)$ (B. 9, 628). Viele Azofarben (Biebricher Scharlach, Croceïn-Scharlach etc.) sind Abkömmlinge solcher Diazoverbindungen.

Auch *Tris-azoverbindungen* existiren (B. 16, 2028).

Bei der Bildung derartiger Azofarbstoffe tritt die Azogruppe, wenn möglich, stets in die *Parastellung* zum Amid oder Hydroxyl. Ist diese besetzt, so wird die Orthostellung eingenommen.

Dies ergiebt sich aus der Untersuchung der bei der Reduction entstehenden Spaltungsproducte (s. u.).

Durch Zinn und Salzsäure, wie durch Schwefelammonium werden die Azofarbstoffe meist an der Stelle der doppelten Bindung gespalten, so dass zwei Amidoverbindungen entstehen:



$$C_6H_5—N{=}N—C_6H_4N(CH_3)_2 + 2\,H_2 = C_6H_5NH_2 + (NH_2)C_6H_4—N(CH_3)_2.$$

Durch Untersuchung der Spaltungsproducte lässt sich daher die chemische Natur eines zu untersuchenden Azofarbstoffs oft leicht ermitteln. — Auf dieser Reaction beruht auch die S. 353 erwähnte Methode zur Einführung neuer Amidogruppen in Amine (und Phenole).

Amidoazobenzol, *Anilingelb*, $C_6H_5—N{=}N—C_6H_4.NH_2$ (1863). Schöne gelbe Blättchen oder Nadeln. Das salzsaure Salz, in Lösung roth, bildet dunkelviolette Nadeln.

Amidoazobenzolmonosulfosäure (s. S. 377), durch Sulfuriren des Amidoazobenzols dargestellt, ist fleischfarben, die

Salze gelb. Die **Disulfosäure** bildet violett schimmernde Nadeln (Salze gelb). Das Gemisch ist das „Echtgelb“ des Handels.

Dimethylamidoazobenzol, $C_6H_5—N_2—C_6H_4.N(CH_3)_2$. Goldgelbe Blättchen. Salzsaures Salz: violette Nadeln. Seine **Monosulfosäure**, *Methylorange*, *Orange III*, $C_6H_4(SO_3H)—N_2—C_6H_4.N(CH_3)_2$, *Helianthin*, dient als empfindlicher Indicator bei der alkalimetrischen Titrirung an Stelle von Lackmus, da die gelbe Lösung des Farbstoffs durch Spuren von Säure roth gefärbt wird; gegen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ist er unempfindlich (s. B. **18**, 3290). Durch Reduction entstehen Amidodimethylanilin (S. 363) und Sulfanilsäure.

Diamidoazobenzol, $C_6H_5—N{=}N—C_6H_3.(NH_2)_2$ (*Caro*, *Witt*, 1875; s. S. 371), bildet als salzsaures Salz, „*Chrysoidin*“, grosse treppenförmig aufgebaute Octaëder.

Triamidoazobenzol, *Bismarckbraun*, *Phenylenbraun*, *Vesuvin*, $C_6H_4(NH_2)–N{=}N–C_6H_3(NH_2)_2$ (*Caro*, *Griess*, 1866), entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Phenylendiamin, indem die Hälfte des letzteren halbseitig diazotirt wird zu $C_6H_4(NH_2)–N{=}N.Cl$ und dann auf die andere Hälfte des Diamins nach S. 371 einwirkt. — Braungelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Krystalle. Das Chlorhydrat ist ein braunes Pulver.

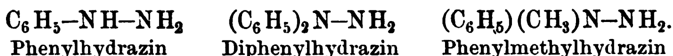
Das **Amidoazotoluol** aus Diazo-p-amidotoluol hat die Constitution $C_6H_4(\overset{1}{C}H_3)—\overset{4}{N}{=}\overset{3}{N}—C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{4}{N}H_2)$ (B. **17**, 77), ist also eine Ortho-amidoazoverbindung. Orangerothe Nadeln. Die alkoholische Lösung wird durch Salzsäure grün.

Oxyazobenzol, $C_6H_5–N{=}\overset{1}{N}–C_6H_4(\overset{4}{O}H)$ (*Griess* 1866), entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Diazobenzol auf Phenol wie durch moleculare Umlagerung von Azoxybenzol (s. S. 369). Ziegelrothe, rhombische Prismen. Gelbrother Farbstoff.

Dioxyazobenzolsulfosäure, $C_6H_4(SO_3H)—N{=}N—C_6H_3(OH)_2$, aus Diazobenzolsulfosäure und Resorcin, bildet als Natriumsalz das *Chrysoin* oder *Tropäolin O*.

D. Hydrazine.

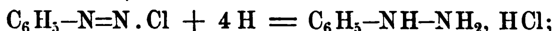
Die Hydrazine der Benzolreihe (*E. Fischer*) entsprechen völlig jenen der Fettreihe (s. S. 127):



$C_6H_5–NH–NH_2$	$(C_6H_5)_2N–NH_2$	$(C_6H_5)(CH_3)N–NH_2$.
Phenylhydrazin	Diphenylhydrazin	Phenylmethylhydrazin

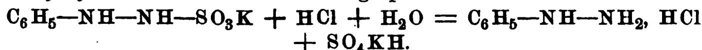
(Durch Eintritt von Phenyl in das zweite Amid des Phenylhydrazins resultirt das Hydrazobenzol.)

Das Phenylhydrazin, $C_6H_5-NH-NH_2$, bildet eine farblose Krystallmasse, welche bei 23^0 schmilzt zu einem farblosen, sich leicht durch Oxydation bräunenden Oel, und bei 233^0 unzersetzt siedet. Bildet ein in Salzsäure schwer lösliches *salzsaures* Salz, $C_6H_5N_2H_3$, HCl (Blättchen). Wie alle Hydrazine ist es ausgezeichnet durch starke Reductionsfähigkeit; es reducirt *Fehling*'sche Lösung schon in der Kälte; es ist leicht durch Oxydation zerstörbar, aber gegen Reductionsmittel beständig. Gelinde Oxydation des Sulfats mittelst Quecksilberoxyd führt es in Diazobenzolsulfat über. Umgekehrt wird das Phenylhydrazin *dargestellt* a) durch Reduction des salzsauren Diazobenzols mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure (*V. Meyer und Lecco*, B. **16**, 2976):



$$C_6H_5-N{=}N.Cl + 4H = C_6H_5-NH-NH_2, HCl;$$

b) durch Reduction des diazobenzolschwefligsauren Kalis, $C_6H_5-N:N.SO_3K$ (aus $C_6H_5N_2Cl$ und K_2SO_3) mit Zinkstaub und Essigsäure zu phenylhydrazinschwefligsaurem Kali, $C_6H_5-NH-NH.SO_3K$, das dann durch Erhitzen mit Salzsäure in Phenylhydrazin und Schwefelsäure gespalten wird:



$$C_6H_5-NH-NH-SO_3K + HCl + H_2O = C_6H_5-NH-NH_2, HCl + SO_4KH.$$

Im Phenylhydrazin ist das Imidwasserstoffatom mittelst Halogenalkyl durch Alkyl ersetzbar; durch weiteres Halogenalkyl entstehen sogleich Ammoniumverbindungen. Durch Säureradicale können ein oder zwei Wasserstoffatome ersetzt werden.

Die Base ist ein sehr wichtiges und empfindliches Reagens auf Aldehyde und Ketone, mit welchen sie unter Wasseraustritt die Hydrazone bildet (s. S. 144 u. 151; B. **17**, 572). Letztere sind meist krystallisirt und eignen sich daher zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen. Durch Reduction geben sie Amine (B. **19**, 1924). Mit Diketonen etc. giebt Phenylhydrazin Osazone (S. 227), desgleichen mit Zuckerarten; die Hydrazone und Osazone der letzteren sind für ihre Charakterisirung von grosser Wichtigkeit. Mit Acetessigester entsteht Phenylmethylpyrazolon und daraus durch Methylirung Antipyrin (S. 309). Es reagirt auch mit Lactonen (B. **19**, 1706).

Lävulinsäurehydrazon, $C_6H_5.N_2H{=}C\langle{}^{CH_3}_{CH_2}\rangle CH_2-CO.OH$, bildet farblose Krystalle vom Sm.-P. 108^0; es geht leicht in ein Anhydrid über, welches unter dem Namen *Antithermin* als Fiebermittel vorgeschlagen ist.

Nicht zu verwechseln mit den Hydrazonen sind die Hydrazide, welche den Säureamiden, Aniliden etc. entsprechen (B. 22, 2728).

Phenylhydrazinsulfosäure, $C_6H_4(SO_3H)—NH—NH_2$ (B. 18, 2193), entsteht aus Sulfanilsäure (s. d.) und bildet weisse Blättchen. Sie dient zur Darstellung von Tartrazin (S. 251).

Diphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2N—NH_2$. Leicht flüssige, unzersetzt siedende Base (Sm.-P. 34°), wie das Phenylhydrazin sich leicht oxydirend, reducirt aber *Fehling*'sche Lösung erst beim Erwärmen. Entsteht aus Diphenylnitrosamin, $(C_6H_5)_2N—NO$, durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure. Giebt mit Zuckerarten wie das Phenylhydrazin charakteristische Hydrazone.

XXII. Aromatische Sulfosäuren.

Die aromatischen Sulfosäuren (s. S. 114) entsprechen in ihren Eigenschaften vielfach den Sulfosäuren der Fettreihe.

Benzolsulfosäure, $C_6H_5.SO_3H$ (*Mitscherlich* 1834). Entsteht durch Erwärmen des Benzols mit concentrirter Schwefelsäure, „**Sulfurirung**", „Sulfonirung", „Sulfiren" (s. S. 315):

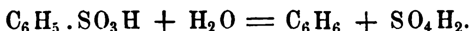


$$C_6H_6 + SO_4H_2 = C_6H_5.SO_3H + H_2O.$$

Sie wird von der überschüssigen Schwefelsäure durch Baryum- oder Bleicarbonat auf Grund der Wasserlöslichkeit ihres Baryum- oder Bleisalzes getrennt (analog der Aethylschwefelsäure). Bildung aus Diazobenzolchlorid (s. S. 366 und B. 23, 1454).

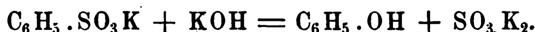
Kleine, an der Luft zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Tafeln (+ $1^1/_2 H_2O$). Das *Baryumsalz* bildet perlmutterglänzende Blättchen.

Verhalten. 1. Die Benzolsulfosäure ist sehr beständig, insbesondere wird sie analog der Aethylsulfosäure beim Kochen mit Alkalien oder Säuren nicht zerlegt. Hingegen wird sie durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150°, mit concentrirter Phosphorsäurelösung, oder durch Wasserdampf bei höherer Temperatur (s. S. 332) gespalten in Benzol und Schwefelsäure:



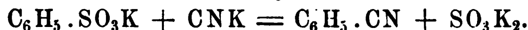
$$C_6H_5.SO_3H + H_2O = C_6H_6 + SO_4H_2.$$

2. Durch Schmelzen mit Alkali entsteht Phenol:



$$C_6H_5.SO_3K + KOH = C_6H_5.OH + SO_3K_2.$$

3. Bei der Destillation mit Cyankalium bildet sie Benzonitril:



$$C_6H_5.SO_3K + CNK = C_6H_5.CN + SO_3K_2.$$

4. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht das zugehörige Chlorid, **Benzolsulfochlorid:**

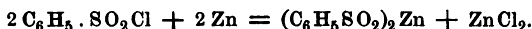


$$C_6H_5.SO_2.OH + PCl_5 = C_6H_5.SO_2Cl + POCl_3 + HCl,$$

ein in Wasser unlösliches, unter 0^0 erstarrendes Oel, welches als Säurechlorid durch heisses Wasser rückwärts zersetzt wird und durch Umsetzung mit Ammoniak in das **Benzolsulfamid,** $C_6H_5.SO_2.NH_2$, übergeht. Letzteres bildet perlmutterglänzende Blättchen, ist sublimirbar und entspricht in seinen Eigenschaften den anderen Amiden. Nur ist die Amidogruppe durch die stark acidificirende Wirkung der SO_2-gruppe derart beeinflusst, dass ihr Wasserstoff gegen Metall ersetzbar ist und die Sulfamide somit sich *in wässerigen Alkalien lösen.*

Auch mit primären und secundären Aminen liefert das Benzolsulfochlorid Sulfamide, $C_6H_5.SO_2.NHR$ und $C_6H_5.SO_2.NRR'$, von welchen die ersterer Art noch in Alkali löslich, diejenigen letzterer Art aber unlöslich sind. Tertiäre Amine können natürlich keine Sulfamide liefern. Hierauf beruht eine gute Trennung der primären, secundären und tertiären Basen (*Hinsberg*, B. 23, 2962).

5. Durch Behandeln von Benzolsulfochlorid mit Zinkstaub entsteht **benzolsulfinsaures** Zink:



$$2\,C_6H_5.SO_2Cl + 2\,Zn = (C_6H_5SO_2)_2Zn + ZnCl_2.$$

Die Benzolsulfinsäure bildet grosse, glänzende, in heissem Wasser leicht, auch in Alkohol und Aether lösliche Prismen. Sie hat reducirende Eigenschaften, und wird durch nascirenden Wasserstoff in Thiophenol übergeführt: $C_6H_5.SO_2H + 4\,H = C_6H_5.SH + 2\,H_2O$.

Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzol entsteht das Sulfon, $(C_6H_5)_2SO_2$, **Sulfobenzid,** welches man auch durch Oxydation des Phenylsulfids, $(C_6H_5)_2S$ (s. d.), erhält. In Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche, unzersetzt destillirende Tafeln. Es ist ganz analog dem Diäthylsulfon. Auch gemischte Sulfone sind bekannt, z. B. Phenyläthylsulfon, $(C_6H_5)(C_2H_5)SO_2$.

Mit den Sulfonen isomer sind die (leicht zersetzlichen) Ester der Benzolsulfinsäure, z. B.: $C_6H_5.SO_2(C_2H_5)$.

In die Benzolsulfosäure können substituirend Chlor, Brom, Nitro- und Amidogruppen eintreten.

Die **Nitrobenzolsulfosäuren,** $C_6H_4(NO_2).SO_3H$, vorwiegend die Meta-verbindung, entstehen sowohl beim Nitriren von Benzolsulfosäure wie beim Sulfuriren von Nitrobenzol. Geben durch Reduction

Amidobenzolsulfosäuren, $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$. Die Parasäure, **Sulfanilsäure** genannt, wird auch durch Erhitzen von Anilin mit rauchender Schwefelsäure, oder von schwefelsaurem Anilin auf 180^0 bis 200^0 gewonnen (*Gerhardt* 1845). Sie bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche, rhombische, verwitternde Tafeln ($+ H_2O$).

Verbindet sich mit Basen (z. B. zu sulfanilsaurem Natron, $C_6H_4NH_2SO_3Na + 2\,H_2O$, grosse Tafeln), aber nicht mit Säuren.

Die Constitution der Sulfanilsäure dürfte der Formel $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3}{SO_3}>$ (inneres Salz) entsprechen. Die Metasäure, auch **Metanilsäure** genannt, findet wie Sulfanilsäure zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung. Feine Nadeln oder Prismen.

Diazobenzolsulfosäure, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=N}{SO_3}>$ (Anhydrid von $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=N.OH}{SO_3H}$), wird durch Eingiessen eines Gemisches von sulfanilsaurem Natron und Natriumnitrit in verdünnte Schwefelsäure erhalten. Weisse, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Zeigt alle Reactionen der Diazoverbindungen und ist zur Darstellung von Azofarbstoffen von grosser Wichtigkeit (S. 372).

Benzoldisulfosäuren, $C_6H_4(SO_3H)_2$ (vorwiegend Meta-), und **-trisulfosäure**, $C_6H_3(SO_3H)_3$, entstehen durch stärkere Sulfurirung des Benzols. Erstere existiren wieder in drei isomeren Modificationen. Beim Destilliren mit Cyankalium geben sie die Verbindungen $C_6H_4(CN)_2$ (Nitrile der Phtalsäuren). Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht die m-Disulfosäure in Resorcin [m-Dioxybenzol, $C_6H_4(OH)_2$] über.

Fast alle *Homologen* des Benzols (nicht Hexamethylbenzol) sind in gleicher Weise wie das Benzol im Stande, Sulfosäuren zu bilden. Aus Toluol entstehen die **Toluolsulfosäuren**, $C_6H_4(CH_3)(SO_3H)$, welche als Biderivate in drei verschiedenen Modificationen existiren. Von diesen entsteht direct hauptsächlich die p-Toluolsulfosäure, deren Kalksalz schön krystallisirt.

Die Sulfosäuren der drei Xylole,

Xylolsulfosäuren, $C_6H_3(CH_3)_2(SO_3H)$, dienen zur Trennung dieser Isomeren (s. S. 336).

Die Sulfosäuren der höheren Benzolhomologen werden häufig wegen der Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze oder Sulfamide zur Erkennung und Trennung jener Kohlenwasserstoffe benutzt.

Als Beispiel der Mannigfaltigkeit darstellbarer aromatischer Sulfosäuren sei erwähnt die **o-Brom-m-nitro-p-Toluolsulfosäure**, $C_6H_2(CH_3)Br(NO_2)(SO_3H)$.

Wie man schon aus diesem Beispiel sieht, kann man selbst von den complicirtesten aromatischen Verbindungen Sulfosäuren gewinnen. Man ist dadurch im Stande, auch **Farbstoffe**, deren technische Verwendung durch Unlöslichkeit in Wasser etc. erschwert wird, löslich und somit zur Verwendung geeignet zu machen. Die sulfurirten Farbstoffe stehen freilich meist den ursprünglichen Farbstoffen an Farbkraft und häufig auch an Lichtechtheit (Indigo) nach.

Sulfosäuren von Azofarbstoffen s. auch S. 372.

XXIII. Phenole.

Uebersicht über die wichtigsten Phenole.

Einwerthige	Zweiwerthige	Dreiwerthige
$C_6H_5.OH$ *Phenol* [42] (181)	$C_6H_4(OH)_2$ Dioxybenzole	$C_6H_3(OH)_3$ Trioxybenzole
$C_6H_4(CH_3).OH$ *Kresole* o-: [31] (188) m-: [3] (201) p-: [36] (198)	o = Brenzcatechin [104] (245) *m* = *Resorcin* [118] (280) *p* = *Hydrochinon* [169] [$C_6H_4O_2$ *Chinon*]	v = *Pyrogallol* [115] (210) a = Oxyhydrochinon s = Phloroglucin (217)
$C_6H_3(CH_3)_2.OH$ Xylenole, z. B. [74] (211)		$C_6H_2(CH_3)(OH)_3$ Methylpyrogallol
C_9 ψ-Cumenole	$C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ 1, 3, 5 = *Orcin* [107] (288) 1, 3, 4 = Homobrenzcatechin	**Vierwerthige**
C_{10} Durenole $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7).OH$ *Thymol* [51] (222) Carvacrol [0] (237)		$C_6H_2(OH)_4$ Tetraoxybenzol
	C_8 Xylorcin etc.	**Sechswerthige**
C_{11} Pentamethylphenol	C_9 Mesorcin	$C_6(OH)_6$ Hexaoxybenzol

Phenole sind sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Benzols, welche in ihrem chemischen Charakter zwischen Alkoholen und Säuren in der Mitte stehen. Sie leiten sich in gleicher Weise von den Benzolkohlenwasserstoffen ab, wie die Alkohole der Fettreihe von den Paraffinen, also durch Eintritt von Hydroxyl an Stelle von Wasserstoff (des Benzolkerns, s. u.).

Die Phenole sind flüssige oder feste, oft durch einen charakteristischen Geruch (Carbolsäure, Thymol) ausgezeichnete, meist unzersetzt destillirende Verbindungen, welche sich in Wasser theils leicht, theils schwer lösen, und in Alkohol und Aether meist sehr leicht löslich sind. Viele von ihnen wirken antiseptisch (so Phenol, Kreosol, Resorcin).

Verhalten. 1. Die Phenole verhalten sich den *Alkoholen* ähnlich wegen ihrer Fähigkeit, Aether, z. B. Anisol, $C_6H_5.O.CH_3$, verseifbare Ester, z. B. Phenylschwefelsäure, $C_6H_5.O.SO_3H$, Thioverbindungen etc. zu bilden.

Sie können mit den *tertiären* Alkoholen verglichen werden, da sie durch Oxydation nicht nach Art der primären oder secundären Alkohole Säuren oder Ketone mit gleich vielen Kohlenstoffatomen im Molecül bilden können.

Entgegen den Alkoholen sind die Phenole gegen Oxydationsmittel sehr beständig, werden durch Halogen oder Salpetersäure nicht oxydirt, sondern substituirt, gehen nicht durch Wasserabspaltung in Kohlenwasserstoffe über u. s. w.

2. Die Phenole haben den Charakter schwacher *Säuren* (hierin zeigt sich der negative Charakter des Phenyls, C_6H_5). Sie bilden mit den Alkalien etc. Salze, welche grossentheils leicht in Wasser löslich sind und den Alkoholaten entsprechen, aber weit beständiger sind. So lösen sich die Phenole in Alkalien zu Salzen auf. Letztere werden aber durch Kohlensäure gewöhnlich wieder zersetzt. Der Säurecharakter der Phenole wird durch hinzutretende negative Gruppen (zumal NO_2) beträchtlich erhöht (siehe Pikrinsäure).

3. Die Phenole sind echte *Benzolderivate.* Sie vermögen *alle jene Arten* von *Derivaten* zu liefern, welche als Benzolderivate seither besprochen wurden, also gechlorte, bromirte, nitrirte, amidirte, diazotirte und sulfurirte Phenole. Charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit welcher Chlor, Brom, Salpetersäure etc. einwirken.

So wirken Chlor und Brom schon in sehr verdünnter wässeriger Lösung substituirend, und die Nitrophenole entstehen schon durch verdünnte Salpetersäure, während concentrirte Säure gleich Di- und Trinitroverbindungen bildet.

Vorkommen. Manche Phenole finden sich im Pflanzen- und Thierreich (s. d. einzelnen Verbindungen).

Constitution. Im Phenol, $C_6H_5.OH$, in den Dioxy- und Trioxybenzolen etc. mit sechs Kohlenstoffatomen ist das Hydroxyl an den Benzolkern gebunden. Dass dies auch bei den *Homologen* dieser Verbindungen der Fall ist, ergiebt sich: a) aus ihren völlig analogen Reactionen; b) aus ihrem Verhalten bei der Oxydation: die hierbei durch Ueberführung der Seitenketten in Carboxyl entstehenden Producte sind Oxysäuren, d. h. enthalten noch das Hydroxyl.

Theoretisch ist auch ein Eintritt des Hydroxyls in die Seitenkette der Benzolhomologen möglich; aber alsdann resultiren nicht Phenole, sondern wirkliche aromatische Alkohole (s. S. 395).

A. Einwerthige Phenole.

Bildungsweisen. 1. Manche Phenole entstehen durch trockene Destillation complicirter Kohlenstoffverbindungen, zumal auch von Holz und Steinkohlen. Sie sind daher im *Holztheer* (z. B. dem Buchenholzkreosot), sowie im *Steinkohlentheer* enthalten. Letzterer enthält besonders Phenol mit seinen Homologen, Kresol etc., ersterer enthält unter anderem Methyläther mehrwerthiger Phenole, z. B. Guajacol, $C_6H_4.(OH)(O.CH_3)$, und das homologe Kreosol (S. 390).

Man scheidet die Phenole aus den Steinkohlentheerölen etc. durch Schütteln mit Kalilauge, worin sie sich lösen, ab, versetzt die Lösung mit Säure und reinigt die gefällten Phenole durch fractionirte Destillation.

2. Die Phenole entstehen beim Schmelzen der *Sulfosäuren* mit Kali- oder Natronhydrat, neben schwefligsaurem Salz (*Kekulé*, *Würtz*, *Dusart*, 1867):



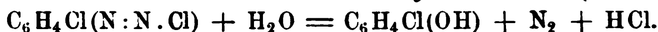
$$C_6H_5.SO_3K + 2KOH = C_6H_5.OK + SO_3K_2 + H_2O.$$

Man schmilzt im Laboratorium in Silberschalen, in der Technik in eisernen Kesseln etc. Die *gechlorten Sulfosäuren* und die *gechlorten Phenole* können bei der Kalischmelze auch das Halogen gegen Hydroxyl austauschen:



$$C_6H_4.Cl(SO_3K) + 4KOH = C_6H_4(OK)_2 + SO_3K_2 + KCl + 2H_2O.$$

3. *Durch Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser* (s. S. 365):



$$C_6H_4Cl(N:N.Cl) + H_2O = C_6H_4Cl(OH) + N_2 + HCl.$$

Man arbeitet in verdünnter (schwefelsaurer) Lösung.

4. Phenol entsteht aus Benzol durch Ozon oder Wasserstoffhyperoxyd, auch durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Chloraluminium. In analoger Weise kann man aus Phenol durch Schmelzen mit Kali Di- und selbst Trioxybenzol darstellen:



$$C_6H_5.OH + O = C_6H_4(OH)_2.$$

5. Aus *Chlor-* (Brom- oder Jod-) *benzol* sind die Phenole nicht analog wie die Alkohole aus Chlor-, Brom- oder Jodalkyl darstellbar; das Halogen ist an den Benzolkern zu fest gebunden. Wenn hingegen gleichzeitig Nitrogruppen zugegen sind, so kann ein derartiger Austausch beim Erhitzen mit Kalilauge oder Natronlauge eintreten (s. S. 326); Trinitrochlorbenzol setzt sich schon mit Wasser um:



$$C_6H_2Cl.(NO_2)_3 + HOH = C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + HCl.$$

6. In analoger Weise ist in *Amidoverbindungen* die Amidogruppe, falls gleichzeitig Nitrogruppen zugegen sind, beim Kochen mit Alkalien gegen Hydroxyl ersetzbar; z. B. geben o- und p- (nicht m-) Dinitroanilin Dinitrophenol: eine Umsetzung, die der Verseifung der Amide entspricht. Siehe S. 326.

7. Phenole entstehen bei der trockenen Destillation der Salze der aromatischen Oxysäuren (s. d.) mit Kalk, oder bei derjenigen ihrer Silbersalze, z. B.:

Gallussäure: $C_6H_2(OH)_3 . CO_2H = CO_2 + C_6H_3(OH)_3$ (Pyrogallol).

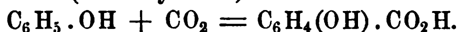
8. Homologe des Phenols entstehen beim Erhitzen von Phenol mit Alkoholen und Chlorzink, z. B. Aethyl-, Butylphenol (B. **14**, 1845; **15**, 150).

9. Bei der Fäulniss des Eiweisses entstehen Phenole, zumal p-Kresol, $C_6H_4(CH_3)OH$.

Verhalten. 1. Alkoholcharakter der Phenole, 2. Säurecharakter, und 3. Substituirbarkeit derselben s. o. und S. 383 ff. Bromwasser fällt selbst sehr verdünnte wässerige Lösungen von Phenol unter Bildung von Tribromphenol. 4. Manche Phenole werden durch *Eisenchlorid* in neutraler Lösung charakteristisch gefärbt: Phenol und Resorcin violett, Brenzcatechin grün, Orcin blauviolett; Pyrogallol wird durch Eisenoxydsalz-haltigen Eisenvitriol blau, durch Eisenchlorid roth gefärbt. Desgleichen geben zuweilen Chlorkalk oder Jod Färbungen.

5. Die Phenole geben beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Natriumnitrit intensiv gefärbte Lösungen, die beim Uebersättigen mit Kali blau werden (*Liebermann*'sche Reaction, s. S. 358).

6. Die Natrium- und Kaliumsalze der Phenole reagiren mit Kohlensäure (*Kolbe*) oder Phosgen unter Bildung von aromatischen Oxysäuren (s. Salicylsäure):

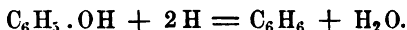


$$C_6H_5 . OH + CO_2 = C_6H_4(OH) . CO_2H.$$

Oxysäuren entstehen auch durch Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff und Natronlauge (B. **9**, 1285); ihre Aldehyde aus Phenol durch Einwirkung von Chloroform und Natronlauge (B. **9**, 824).

7. Mit Diazoverbindungen treten die Phenole zu Azofarbstoffen zusammen (S. 371): desgleichen geben sie beim Erhitzen mit Benzotrichlorid, $C_6H_5 . CCl_3$, gelbrothe Farbstoffe (s. Aurine), und mit Phtalsäure die Phtaleïne (s. d.).

8. Beim Erhitzen mit Zinkstaub gehen sie in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe über (*Baeyer*):



$$C_6H_5 . OH + 2H = C_6H_6 + H_2O.$$

9. Beim Erhitzen mit Chlorzink (Chlorcalcium) und Ammoniak wird OH gegen NH_2 ersetzt (s. S. 348 und B. **19**, 2901).

10. Erhitzen mit Pentachlorphosphor führt (unvollkommen) in chlorirte Kohlenwasserstoffe (s. S. 341), Erhitzen mit Phosphorpentasulfid in Thiophenole über (s. S. 384).

11. Spaltung der Phenole durch Chlor: s. S. 329.

Phenol.

Phenol, *Carbolsäure*, *Phenylalkohol*, C_6H_5OH. Entdeckt von *Runge* 1834 im Steinkohlentheer. Findet sich im Harn von Herbivoren, auch im Menschenharn (als Phenylschwefelsäure), im Castoreum, im Knochentheer. Farblose Krystallmasse, aus langen Nadeln bestehend. Sm.-P. 42°, S.-P. 181°. Spec. Gew. (0°) 1,084. In 15 Thln. Wasser bei 16° löslich, löst auch umgekehrt etwas Wasser auf; wenige Procente Wasser verflüssigen das krystallisirte Phenol. In Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Färbt sich an der Luft leicht röthlich und zieht Wasser an. Geruch charakteristisch, Geschmack brennend; giftig; von hervorragender antiseptischer Wirkung. Wirkt stark ätzend auf die Haut. Löst sich in Kalilauge, aber nicht in Kaliumcarbonat. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch Phenol purpurroth gefärbt.

Phenolnatrium, $C_6H_5.ONa$, entsteht beim Erhitzen von Phenol mit Natron. Weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Phenolcalcium, $(C_6H_5.O)_2Ca$, carbolsaurer Kalk, dient als Desinfectionsmittel.

Phenolquecksilber, $(C_6H_5.O)_2Hg$, farblose Krystallnadeln, wird gegen Hautkrankheiten verwendet.

Reactionen des Ph. und s. Homologen: B. **14**, 2306; **15**, 1207.

Uebersicht der wichtigsten Derivate des Phenols.

Substit. prod.	Aether	Ester
$C_6H_4(OH)Cl$ (3) Chlorphenole p-: [37] (217)	$C_6H_5.O(CH_3)$ Anisol fl. (155)	$C_6H_5.O(SO_3H)$ Phenylschwefelsäure
$C_6H_4(OH).NO_2$ (3) Nitrophenole o-: [45] (214); p.: [114]	$C_6H_5.O(C_2H_5)$ Phenetol fl. (172)	$C_6H_5.O(C_2H_3O)$ Acetylphenol (193)
$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ Trinitrophenole [123]	$C_6H_5.O.C_6H_5$ Phenoläther [28] (253)	Thioverbdgn.
$C_6H_4(OH).NH_2$ (3) Amidophenole o-: [170]; p-: [184]	$C_6H_4(NH_2).OCH_3$ (3) Anisidine p-: [56] (245)	$C_6H_5.SH$ Thiophenol (172)
$C_6H_4(OH).SO_3H$ (3) Phenolsulfosäuren	$C_6H_3(NH_2)(OCH_3)(SO_3H)$ Anisidinsulfosäure	$(C_6H_5)_2S$ Phenylsulfid (272)

Aether.

Anisol und Phenetol entstehen beim Erhitzen von Phenolkalium (oder Phenol und Kalihydrat) mit Methyljodid oder Aethyljodid in alkoholischer Lösung:



$$C_6H_5.OK + CH_3J = C_6H_5.O(CH_3) + KJ;$$

ersteres ferner bei der Destillation von Anissäure mit Kalk. Sie sind ätherisch riechende Flüssigkeiten, welche niedriger als Phenol sieden (so wie Aether niedriger siedet als Alkohol). Sehr beständige neutrale Verbindungen von Kohlenwasserstoffcharakter. Werden durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 140°, oder mit rauchender Salzsäure auf höhere Temperatur rückwärts zersetzt:



$$C_6H_5.O.CH_3 + HCl = C_6H_5.OH + CH_3Cl.$$

Diese Reaction kann zur quantitativen Bestimmung des in Phenoläthern vorhandenen Methoxyls, $-O.CH_3$, dienen (vgl. z. B. B. 22, R. 710).

Phenyläther, *Diphenyloxyd*, $(C_6H_5)_2O$, entsteht beim Erhitzen von Phenol mit Chlorzink oder Aluminiumchlorid (nicht Schwefelsäure). Lange Nadeln. Durch Jodwasserstoff nicht spaltbar.

Säureester des Phenols.

Phenylschwefelsäure, $C_6H_5.O(SO_3H)$, *Phenolschwefelsäure*, ist eine nur in Form von Salzen existenzfähige Substanz, welche beim Versuche, sie zu isoliren, sofort zu Phenol und Schwefelsäure verseift wird. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_5.O.(SO_3K)$, findet sich im Harn der Herbivoren, auch des Menschen (bei Einführung von Phenol), und wird synthetisch durch Erhitzen von Phenolkalium mit pyroschwefelsaurem Kali in wässeriger Lösung erhalten (*Baumann*). Blätter, in kaltem Wasser schwer löslich. Ist gegen Alkali sehr beständig, wird aber durch Salzsäure verseift.

Die im Harn sonst noch auftretenden Phenolschwefelsäuren (Kresolschwefelsäure etc.) sind ganz analog.

Phenolkohlensäureester, *Diphenylcarbonat*, $CO(O.C_6H_5)_2$, aus Phosgen und Phenolnatrium darstellbar, bildet glänzende Nadeln vom Sm.-P. 78°. In Salicylsäure überführbar (s. d.).

Phenolcarbonsaures Natron, $C_6H_5.O.CO_2Na$, entsteht aus Kohlensäure und Phenolnatrium, und geht beim Erhitzen in salicylsaures Natron über. Zerfällt durch Säuren in Kohlensäure und Phenol.

Acetylphenol, $C_6H_5 . O . C_2H_3O$, aus Phenolnatrium und Acetylchlorid, oder Phenol, Essigsäure und Natriumacetat darzustellen, ist eine leicht verseifbare, bei 193⁰ siedende Flüssigkeit.

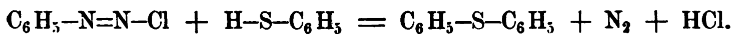
Thiophenole.

Thiophenol, $C_6H_5.SH$ (Benzolsulfhydrat), entsteht aus Benzolsulfochlorid, $C_6H_5-SO_2Cl$, nach S. 376 oder beim Erhitzen von Phenol mit Schwefelphosphor; ferner aus Diazobenzolchlorid durch (am besten indirecten) Austausch der Diazogruppe gegen —SH (vgl. B. **23**, 738, R. 327). Stark unangenehm riechende Flüssigkeit von ausgesprochenem Mercaptancharakter (s. S. 104).

Bildet Salze, z. B. eine in glänzenden Nadeln krystallisirende *Quecksilber*verbindung $(C_6H_5S)_2Hg$. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine kirschrothe, dann blaue Färbung. Leicht oxydirbar zu

Phenyldisulfid, $(C_6H_5)_2S_2$, welches sehr leicht aus der Kaliumverbindung des Thiophenols durch Jod, oder beim Stehen der ammoniakalischen Lösung desselben an der Luft entsteht. Glänzende Nadeln vom Sm.-P. 60⁰; leicht reducirbar zu Thiophenol.

Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, entspricht dem Aethylsulfid. Es entsteht u. a. durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Thiophenol (B. **23**, 2469):



$$C_6H_5-N{=}N-Cl + H-S-C_6H_5 = C_6H_5-S-C_6H_5 + N_2 + HCl.$$

Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit.

Man vergl. die bez. Verbindungen der Fettreihe, S. 103 ff.

Chlor- und Bromphenole.

Chlor erzeugt beim Einleiten in Phenol **o- und p-Chlorphenol.** Die gleichen Körper (auch m-) entstehen aus den Halogennitrobenzolen durch Reduction und Diazotirung.

Die p-Verbindungen haben unter den isomeren Biderivaten den höchsten Schmelzpunkt, die o-Verbindungen den niedrigsten (o-Chlor- und Bromphenol sind flüssig, die p-Verbindungen fest). Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen Dioxybenzole, S. 388 (oft unter molecularer Umlagerung). Die Chlorphenole haben einen scharfen anhaftenden Geruch. Es sind alle fünf Wasserstoffatome des Phenols durch Chlor und Brom ersetzt worden.

Nitrosophenole.

Nitrosophenol, $C_6H_5O_2N$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure und Phenol (*Baeyer*, B. 7, 964), beim Kochen

von Nitrosodimethylanilin mit Natronlauge (s. S. 358), sowie durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinon (S. 393). Farblose, sich leicht bräunende Nadeln oder grünbraune Blätter. Verpufft beim Erhitzen.

Bildet *Salze*, z. B. ein in rothen Nadeln krystallisirendes Natronsalz. Rothes Blutlaugensalz in alkalischer Lösung oxydirt zu p-Nitrophenol, Zinn und Salzsäure reduciren zu p-Amidophenol. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure giebt es die *Liebermann'sche* Reaction.

Man schrieb ihm früher die Formel $C_6H_4(NO)(OH)$ einer wirklichen Nitrosoverbindung zu; es ist indess eine *Isonitroso*verbindung, ein Oxim (s. S. 151) des Chinons, mit der Formel $C_6H_4{<}^{N.OH}_{O}$ (siehe Chinon, und B. 17, 213, 801), wie aus seiner Bildung aus Chinon hervorgeht, und daraus, dass es weiter durch Hydroxylamin in Chinondioxim übergeführt wird (S. 394).

Nitrophenole.

Durch Vermischen von Phenol mit verdünnter kalter Salpetersäure entstehen **o- und p-Nitrophenol** (in der Kälte vorwiegend p-, in der Wärme mehr o-Verbindung). Bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht die 1,2-Verbindung (gelbe Prismen, stark riechend) über, die 1,4-Verbindung (farblose Tafeln) bleibt zurück. Bildung s. a. S. 380 und 357. Das **m-Nitrophenol** resultirt aus dem m-Nitranilin durch Diazotirung (Kochen seiner Diazoverbindung mit Wasser).

Der Säurecharakter des Phenols ist durch den Eintritt der Nitrogruppe verstärkt, so dass die Salze durch Kohlensäure nicht zersetzt werden, und aus den Nitrophenolen schon durch Alkalicarbonat entstehen.

Das **o-Nitrophenolnatrium,** $C_6H_4(NO_2)ONa$, bildet dunkelrothe Prismen, das **p-Nitrophenolkalium** goldgelbe Nadeln. Halogen wirkt leicht weiter substituirend ein; desgl. Salpetersäure. So resultiren (auch aus Phenol direct) zwei isomere **Dinitrophenole,** $C_6H_3(NO_2)_2OH$ ($OH:NO_2:NO_2 = 1:2:4$ und $1:2:6$; also die zwei Nitrogruppen stets in m-Stellung zu einander). Weitere Nitrirung giebt

Pikrinsäure, *Trinitrophenol*, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$ ($OH:3NO_2 = 1:2:4:6$). Entdeckt 1799. Auch darstellbar durch directe Oxydation von s-Trinitrobenzol mit Ferridcyankalium. Bildet sich aus den verschiedensten organischen Substanzen (Seide, Leder, Wolle, Harze, Anilin) durch concentrirte Salpetersäure. Ist eine starke Säure und bildet schön krystallisirende Salze, welche beim Erhitzen wie durch Stoss heftig explodiren. Kry-

stallisirt aus Alkohol oder Wasser in gelben Blättern oder Prismen; in kaltem Wasser ist sie wenig löslich. Sm.-P. 122°; unzersetzt sublimirbar, auch explodirbar. Dient zur Darstellung von Schiesspräparaten und als gelber Farbstoff.

Phosphorpentachlorid giebt **Pikrylchlorid**, $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, welches im Verhalten den Säurechloriden gleicht (s. S. 326). Mit vielen Kohlenwasserstoffen (C_6H_6, $C_{10}H_8$ etc.) entstehen schön krystallisirende additionelle Verbindungen.

Auch Isomere der Pikrinsäure sind bekannt.

Amidophenole.

Durch Reduction gehen die Nitrophenole in Amidophenole, resp. Diamidophenole, Nitroamidophenole etc. über:

$C_6H_4(OH)NH_2$	$C_6H_3(OH)(NH_2)_2$	$C_6H_3(OH)NO_2(NH_2)$	$C_6H_2(OH)(NH_2)_3$.
o-, m-, p-Amidophenol	Diamidophenole	Nitramidophenole	Triamidophenol

In den *Amidophenolen* (*Hofmann*, 1857) ist der saure Charakter der Phenole durch die Amidogruppe aufgehoben, so dass sie nur mit Säuren Salze geben; aber als Phenole vermögen sie noch Derivate zu bilden (s. f. S. Anisidin), während andererseits auch die Amidwasserstoffe in der verschiedenartigsten Weise (wie bei Anilin) austauschbar sind, zumal gegen Säureradicale.

Die **salzsauren** Amidophenole sind relativ luftbeständig und oft sublimationsfähig, die freien Basen (farblose Blättchen) hingegen werden, zumal in unreiner Form, sehr leicht schon an der Luft unter Schwarzfärbung und Verharzung oxydirt.

o-Amidophenol, $C_6H_4(OH)(NH_2)$, Sm.-P. 170°, liefert mit Säuren statt der normalen Derivate wie ein o-Diamin sog. „Anhydrobasen", z. B. mit Ameisensäure das Methenyl-o-amidophenol, $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle CH$ (Krystalle, unzersetzt siedend).

p-Amidophenol, Sm.-P. 184°, ist leicht oxydirbar zu Chinon und wird durch Chlorkalk in Chinonchlorimid (s. d.) übergeführt.

m-Amidophenol, $C_6H_4(OH)(NH_2)$, und **Diäthyl-m-amidophenol**, $C_6H_4(OH)[N(C_2H_5)_2]$, entstehen durch Schmelzen der m-Amidobenzolsulfosäure resp. ihres Diäthylderivates mit Alkali. Diäthyl-m-amidophenol dient zur Darstellung des rothen Farbstoffs Rhodamin.

Auch **Amidothiophenole**, $C_6H_4(SH)NH_2$, sind bekannt, von welchen die o-Verbindung wieder durch die leichte Bildung von *Anhydroverbindungen*, wie $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle CH$ (**Methenylamidothiophenol**, isomer Phenylsenföl), charakterisirt ist (*A. W. Hofmann*, B. **13**, 1226).

Eine complicirtere Verbindung dieser Art ist der durch Erhitzen von Paratoluidin mit Schwefel und nachherige Sulfurirung entstehende gelbe Baumwollfarbstoff, **Primulin.**

Die **Anisidine,** *Amidoanisole, Methoxyaniline,* $C_6H_4(O.CH_3).NH_2$, und **Phenetidine,** $C_6H_4(O.C_2H_5).NH_2$, sind dem Anilin ähnliche Basen, welche in der Farbentechnik Verwendung finden (Azofarben).

Das **Acet-p-phenetidin,** $C_6H_4(O.C_2H_5).(NH.C_2H_3O)$, weisse Krystalle, findet unter dem Namen „*Phenacetin*" als Antipyreticum und Neuralgicum medicinische Verwendung.

Die **Oxydiphenylamine,** $C_6H_5—NH—C_6H_4.OH$, sind phenylirte Amidophenole und reagiren demgemäss (s. a. S. 359).

Phenolsulfosäuren.

Phenolsulfosäuren, $C_6H_4(OH)(SO_3H)$. Die **o-** und **p-**Säure entstehen aus Phenol und conc. Schwefelsäure, weit leichter als Benzolsulfosäure (schon bei mittlerer Temperatur); die o-Säure geht in der Wärme (selbst in wässeriger Lösung) in die p-Säure über. Die **m-**Verbindung ist indirect aus m-Benzoldisulfosäure durch Kalischmelze darstellbar. Krystallisirende Substanzen.

Die o- und m-Verbindungen geben beim Schmelzen mit Kali o- und m-Dioxybenzol.

o-Phenolsulfosäure findet als „*Aseptol*" oder „*Sozolsäure*" (Antisepticum) Verwendung (B. 18, Ref. 506); desgleichen ist die **Dijod-p-phenolsulfosäure,** $C_6H_2.J_2(OH)(SO_3H)$, das „*Sozojodol*", ein dem Jodoform entsprechendes Antisepticum.

Phenol-di- und **-tri-sulfosäuren** sind bekannt.

Homologe des Phenols.

Die Homologen des Phenols sind diesem in den meisten Eigenschaften ausserordentlich ähnlich, bilden völlig analoge Derivate und besitzen gleichfalls einen eigenthümlichen (die Kresole unangenehm fäcalartigen, die höheren Homologen einen schwächeren) Geruch und desinficirende Wirkung.

Vom Phenol sind sie hauptsächlich verschieden durch die Anwesenheit von Seitenketten, welche wie beim Toluol etc. Umwandlungen erleiden können. Zumal sind sie, wenn man sie in Form ihrer Alkyl- oder Acetylderivate oder als saure Schwefelsäure- oder Phosphorsäureester verwendet, in der Art oxydirbar, dass die Seitenketten (Methylgruppen) in Carboxyl umgewandelt werden. Es entstehen dann Oxycarbonsäuren (s. d.). Die Kre-

sole etc. selbst können durch Chromsäuremischung nicht oxydirt werden und werden durch Permanganat völlig zerstört.

Negative Substituenten, zumal in der o-Stellung befindliche, erschweren jene Oxydirbarkeit in saurer, erleichtern sie in alkalischer Lösung.

Die *Kresole*, $C_6H_4(CH_3)OH$, sind alle drei im Steinkohlentheer vorhanden, auch im Fichten- und Buchenholztheer enthalten und sind aus den entsprechenden Toluidinen darstellbar. Die o-Kresylschwefelsäure (analog Phenylschwefelsäure) ist im Pferdeharn, die Paraverbindung im Menschenharn aufgefunden worden.

Das **m-Kresol** stellt man zweckmässig aus Thymol (s. u.) durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid und dann Kalihydrat dar.

Das **p-Kresol,** $C_6H_4(CH_3)OH$, ist ein Product der Eiweissfäulniss. Seine *Dinitroverbindung* ist ein goldgelber Farbstoff.

Thymol, $C_{10}H_{14}O(CH_3:C_3H_7:OH = 1:4:3)$, findet sich neben Cymol und Thymen, $C_{10}H_{16}$ (s. Terpene), im Thymianöl (Thymus Serpyllum) und wird als Antisepticum verwendet.

Ein jodirtes Thymol, **Annidalin** genannt, soll als Jodoformersatz Verwendung finden.

Das **Carvacrol** $(CH_3:C_3H_7:OH = 1:4:2)$ (in Origanum hirtum) wird durch Erhitzen von Campher mit Jod, oder aus dem Carvol, $C_{10}H_{14}O$ (s. u.), durch glasige Phosphorsäure dargestellt. Das isomere

Carvol, der Hauptbestandtheil des Kümmelöls (aus Carum Carvi), scheint ein Keto-dihydrocymol zu sein (B. **19**, 12), da es mit Hydroxylamin Carvoxim giebt. Letzteres existirt wie Carvol in drei optisch verschiedenen Modificationen.

Xylenol findet sich im Buchenholztheer-Kreosot.

Weitere **homologe** Phenole s. Tab. S. 378; auch **Aethyl-, Propyl-** und **Butylphenole** sind dargestellt.

B. Zweiwerthige Phenole.

Durch zweimaligen Eintritt von Hydroxyl in das Benzol und seine Homologen entstehen die zweiwerthigen Phenole. Dieselben sind den einwerthigen in den meisten Beziehungen durchaus analog und von ihnen in derselben Weise unterschieden, wie die zweiwerthigen Alkohole von den einwerthigen. Sie entstehen auch völlig analog den einwerthigen Phenolen, zumal durch die Kalischmelze (S. 380). Die p-Dioxyverbindungen sind charakterisirt durch ihren nahen Zusammenhang mit den Chinonen (s. f. S.). Viele mehrwerthige Phenole sind starke Reductionsmittel.

---

a. *Dioxybenzole.* 1. **Brenzcatechin,** $C_6H_4(OH)_2$, 1 : 2, eine in kurzen, weissen, rhombischen Prismen krystallisirende, sublimirbare, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Verbindung, ist zuerst durch Destillation von Catechin (Mimosa Catechu) dargestellt worden und entsteht aus manchen Harzen wie aus der o-Phenolsulfosäure beim Schmelzen mit Kali. Es ist im Rübenrohrzucker enthalten.

Man stellt es dar aus seinem Monomethyläther, dem Guajacol, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff (siehe Anisol, S. 383).

Brenzcatechin ist wie die meisten mehrwerthigen Phenole in alkalischer Lösung sehr unbeständig, dieselbe wird an der Luft bald grün, dann schwarz. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün, dann durch etwas Ammoniak violett (Reactionen der o-Dioxyverbindungen). Es besitzt reducirende Eigenschaften; so scheidet es aus Silbernitrat schon in der Kälte das Metall ab.

Durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor entstehen Derivate des Pentamethylens, dann solche der Fettreihe (*Zincke-Küster*).

Guajacol, $C_6H_4(OH)(O.CH_3)$, ist ein Bestandtheil des Buchenholztheers. Es wird aus Brenzcatechin durch Kochen mit Kali und methylschwefelsaurem Kali dargestellt, zeigt gleichfalls obige Eisenchloridreaction und besitzt reducirende Eigenschaften. Es wird als Expectorans medicinisch verwendet.

2. **Resorcin,** $C_6H_4(OH)_2$, 1 : 3 (*Hlasiwetz*, *Barth*, 1864), entsteht aus manchen Harzen (Galbanum, Asa foetida) durch schmelzendes Kali; auch aus m-Phenolsulfosäure, ferner aus allen drei Brombenzolsulfosäuren und aus m- und p-Benzoldisulfosäure durch die Kalischmelze. Auf letzterem Wege wird es technisch dargestellt. Entsteht auch durch Destillation von Brasilienholzextract. Weisse, rhombische Prismen oder Tafeln, die sich an der Luft leicht bräunen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind, Silbernitrat in der Wärme, alkalische Silberlösung schon in der Kälte reduciren. Eisenchlorid giebt eine dunkelviolette Färbung. Es wirkt therapeutisch ähnlich, aber milder wie Carbolsäure.

Bildet mit salpetriger Säure Farbstoffe. — Durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid wird es in Fluoresceïn übergeführt (s. Eosine) (*Reaction* auf m-Dioxybenzole) und daher im Grossen dargestellt. Diazoverbindungen führen es in Azofarbstoffe über (s. S. 371). Sein Trinitroderivat ist die **Styphninsäure,** $C_6H(OH)_2(NO_2)_3$, welche auch aus manchen Gummiharzen durch Salpetersäure gebildet wird.

3. **Hydrochinon,** $C_6H_4(OH)_2$ (1 : 4) (*Wöhler* 1844).

Entsteht durch Oxydation der Chinasäure; aus Arbutin (s. d.) durch Verseifung; aus Succinylbernsteinsäureester (s. d.), etc.

Darstellung: Durch Oxydation von Anilin mit Chromsäuremischung, auch wohl durch Reduction von Chinon mit schwefliger Säure. Monokline Blättchen oder hexagonale, sublimirbare Prismen, von ziemlich gleicher Löslichkeit wie die Isomeren. Siedepunkt 285°. Ammoniak färbt rothbraun; Chromsäure, Eisenchlorid und andere Oxydationsmittel führen es in Chinon (s. u.) (ev. auch in Chinhydron, S. 393) über.

Es wirkt stark reducirend und findet daher in der Photographie als „Entwickler" Verwendung.

Durch Bleiacetat wird Brenzcatechin weiss, Resorcin nicht, Hydrochinon nur bei Gegenwart von Ammoniak gefällt.

b. *Dioxytoluole*, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (s. B. 15, 2995).

1. **Orcin,** $CH_3 : 2(OH) = 1 : 3 : 5$, findet sich in vielen Flechten (Roccella tinctoria, Lecanora etc.). Es entsteht aus Orsellinsäure durch Kohlensäure-Abspaltung wie durch Schmelzen von Aloëextract mit Kali, und ist auch aus Toluol synthetisch darstellbar (Ber. 15, 2992). Interessant ist seine Synthese aus Acetondicarbonsäureester (S. 251) und Natrium (B. 19, 1446).

Farblose, sich leicht röthende Prismen von süsslichem Geschmack, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt wird. Giebt mit Phtalsäureanhydrid kein Fluoresceïn. Durch Oxydation der ammoniakalischen Lösung an der Luft entsteht das

Orceïn, $C_7H_7NO_3$, der Hauptbestandtheil des käuflichen Orseillefarbstoffes, der auch aus den genannten Flechten direct dargestellt wird. Hiermit verwandt ist der Lackmusfarbstoff.

2. **Homobrenzcatechin,** $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$, $CH_3 : 2(OH) = 1 : 3 : 4$. Sein Monomethyläther, das **Kreosol,** $C_6H_3(CH_3)(OH)(O.CH_3)$, findet sich im Buchenholztheer; es ist eine bei 220° siedende, dem Guajacol ähnliche und (als Derivat des Brenzcatechins) sich mit Eisenchlorid grün färbende Flüssigkeit.

3. Andere Isomere sind **Cresorcin, Toluhydrochinon** etc.

c. Homolog sind z. B. **Xylorcin** und Betaorcin (m-Dioxy-p-Xylol), $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$, **Mesorcin,** $C_6H(CH_3)_3(OH)_2$ (siehe Tab. S. 378); **Thymohydrochinon,** $C_{10}H_{14}O_2$ (in Arnica montana enthalten) etc.

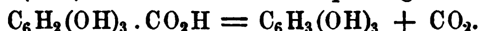
d. Ein Derivat eines *ungesättigten* zweiwerthigen Phenols ist das **Eugenol,** $C_{10}H_{12}O_2$, gleich $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH_2 . CH : CH_2)$, der Hauptbestandtheil des Nelkenöls.

C. Dreiwerthige Phenole.

$$C_6H_3(OH)_3 \begin{cases} \text{Pyrogallol} & = 1:2:3 = v \\ \text{Phloroglucin} & = 1:3:5 = s \\ \text{Oxyhydrochinon} & = 1:2:4 = a \end{cases} \text{ s. Tab. S. 378.}$$

1. Das **Pyrogallol,** auch Pyrogallussäure genannt (*Scheele* 1786), ist das wichtigste dieser drei Isomeren. Es entsteht —

abgesehen von synthetischen Reactionen — beim Erhitzen von *Gallussäure* (s. d.) unter Kohlensäureabspaltung:



$$C_6H_2(OH)_3 . CO_2H = C_6H_3(OH)_3 + CO_2.$$

Weisse Blättchen, Sm.-P. 115°, unzersetzt sublimirbar, in Wasser leicht löslich. Energisches Reductionsmittel, z. B. für Silbersalze; absorbirt in alkalischer Lösung lebhaft den Sauerstoff der Luft (Verwendung bei Gasanalysen, als „Entwickler“ in der Photographie u. s. f.). Die wässerige Lösung wird durch oxydirte Eisenvitriollösung blauschwarz, durch Jod purpurroth gefärbt.

Reagirt nicht mit Hydroxylamin (s. u. Phloroglucin).

Pyrogalloldimethyläther, $C_6H_3(OH)(OCH_3)_2$ (*Hofmann*) ist im Buchenholztheer vorhanden, desgleichen die Dimethyläther der dem Pyrogallol *homologen* Verbindungen, $C_6H_2(CH_3)(OH)_3$ und $C_6H_2(C_3H_7)(OH)_3$.

2. Das **Phloroglucin** (*Hlasiwetz* 1855) entsteht beim Schmelzen verschiedener Harze und des Resorcins mit Kali resp. Natron, ferner aus dem Phloretin (s. d.) durch Alkali, und aus seinem Tricarbonsäureester (s. d.) durch Schmelzen mit Kali (Abspaltung der Carboxylgruppen). Grosse verwitternde Prismen, die unzersetzt sublimiren. Sm.-P. 218°. Wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt.

Seine Reactionen entsprechen (analog denjenigen des Succinylbernsteinsäureesters, s. d.) zum Theil einem Phenol der Formel $C_6H_3(OH)_3$ [so bildet es Metallverbindungen und einen in Alkali unlöslichen **Trimethyläther,** $C_6H_3(O . CH_3)_3$], aber da es mit Hydroxylamin nach Art der Ketone ein **Trioxim,** $C_6H_6(N . OH)_3$, liefert, so scheint es leicht die Atomgruppirung eines Ketons, $\underbrace{CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CO}$, des *Triketohexamethylens* zu bilden, welche man im Gegensatz zur ersteren (der *tertiären*) als *secundäre* (oder *Pseudo-*)Form bezeichnet. Vergl. S. 270 und S. 325; B. **19**, 159, 2186; B. **23**, 1272. Die Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin ergiebt u. a. **Hexachlortriketohexamethylen,** $C_6Cl_6O_3$, welches in Dichloressigsäure und Tetrachloraceton, ferner gechlortes Acetylaceton u. s. f. gespalten werden kann (*Zincke-Kegel*, B. **22**, 1467; **23**, 230).

3. Das **Oxyhydrochinon** entsteht durch Schmelzen von Hydrochinon mit Kali (B. **16**, 1231). Es reagirt nicht mit Hydroxylamin.

D. Vier-, fünf- und sechswerthige Phenole.

Tetraoxybenzol, $C_6H_2(OH)_4$ (1 : 2 : 4 : 5), lässt sich aus Dinitroresorcin darstellen (B. **21**, 2374). Bildet graue, silberglänzende Blättchen vom Sm.-P. 215 bis 220°. Sein Chlorderivat, das **Dichlortetraoxybenzol,** $C_6Cl_2(OH)_4$, ist leicht oxydirbar zu Chloranilsäure, s. S. 394.

Hexaoxybenzol, $C_6(OH)_6$, bildet als Kalisalz das sogenannte *Kohlenoxydkalium*, $C_6O_6K_6$. Es krystallisirt in weissen, sehr leicht oxydirbaren Prismen und lässt sich in das Chinon (Trichinon) C_6O_6 (S. 394) überführen. Es ist synthetisch dargestellt worden (B. **18**, 499, 1833).

Als *fünfwerthige Phenole* des reducirten Benzols, $C_6H(H_6)(OH)_5$, sind vielleicht zu betrachten der dem Mannit ähnliche **Quercit** (in Quercus), und der **Inosit,** *Phaseomannit*, $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$, eine zuckerähnliche Substanz, welche sich im thierischen Organismus (Herzmuskel), sowie in vielen Pflanzen (unreifen Bohnen, Erbsen, Linsen) findet. Grosse verwitternde Krystalle. Existirt in einer rechts-, einer linksdrehenden und einer inactiven Modification.

Auch α- und β-**Pinit,** $C_7H_{14}O_6$, zuckerartige, in Pinus Lambertiana vorkommende Verbindungen, gehören hierhin.

E. Chinone.

Chinon, $C_6H_4O_2$ (1838). Durch Zusatz von Chromsäure zu einer Lösung von *Hydrochinon* entsteht das Chinon, $C_6H_4O_2$, eine in gelben Nadeln oder Prismen krystallisirende und sublimirende, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz von charakteristisch stechendem, an Nussschalen erinnerndem Geruch. Ihm entspricht eine ganze Anzahl höherer Homologen etc. Auch diese sind (meist gelb) gefärbt, fest und mit Wasserdämpfen flüchtig; sie entstehen durch Oxydation der entsprechenden Para-dioxyverbindungen oder auch höherwerthiger Phenole, welche je zwei Hydroxyle in Parastellung enthalten.

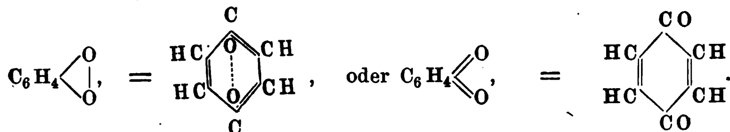
Die isomeren Dioxybenzole zeigen diese Chinonbildung nicht.

Das Chinon entsteht auch bei der Oxydation vieler Anilin- und Phenolderivate, welche der Parareihe angehören, wie von p-Amidophenol, Sulfanilsäure, p-Phenolsulfosäure, ferner des Anilins selbst durch Chromsäure (Darstellungsmethode siehe B. **19**, 1467). Es wurde zuerst aus Chinasäure (s. d.) durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure gewonnen. Sm.-P. 116°. Mit Wasserdämpfen ist es leicht, doch nicht ohne starke Zersetzung flüchtig. Bräunt sich am Licht und färbt die Haut gelbbraun. Wird durch Reductionsmittel leicht reducirt zu Hydrochinon und kann daher oxydirend wirken.

Chlor und Brom wirken substituirend. Salzsäure bildet *Monochlorhydrochinon*, $C_6H_4O_2 + HCl = C_6H_3Cl(OH)_2$. Mit primären Aminen entstehen schwer lösliche, krystallisirte, auch mit Phenolen (gefärbte) Verbindungen. Ist in Alkali löslich, die Lösung zersetzt

sich schnell. Mit **Hydrochinon** bildet es eine directe additionelle Verbindung, $C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$, das **Chinhydron** (grüne, metallglänzende Prismen), welches auch als Zwischenproduct bei der Oxydation des Hydrochinons (s. S. 390) oder Reduction des Chinons resultirt.

Constitution. Das Chinon leitet sich vom Benzol durch Austausch zweier Wasserstoff- gegen zwei Sauerstoffatome ab. Diese letzteren nehmen wegen der nahen Beziehung des Chinons zum Hydrochinon die p-Stellung ein. Man kann zur Erklärung der Constitution des Chinons entweder annehmen, dass diese beiden Sauerstoffatome, wie im Wasserstoffsuperoxyd, H–O–O–H, an einander gebunden sind, so dass der Benzolkern unverändert bleibt, oder aber sich vorstellen, dass der letztere eine partielle Reduction erleide unter Bildung eines Derivats von C_6H_8, eines „Diketo-dihydrobenzols“:



Nach ersterer Formel wären die Chinone *Superoxyde*, nach letzterer *Ketone*. Zu Gunsten der zweiten, von *Fittig* aufgestellten, jetzt fast allgemein angenommenen Formel spricht die Ueberführbarkeit des Chinons durch Hydroxylamin in ein Oxim,

$C_2H_2<\begin{smallmatrix}C(N.OH)\\CO\end{smallmatrix}>C_2H_2$ (s. „Nitrosophenol“, S. 385) und ein Dioxim (s. f. S.), seine Fähigkeit, mit Brom ein Di- und ein Tetrabromadditionsproduct zu bilden, und auch seine Beziehungen zum analog constituirten Anthrachinon (s. d.). Vgl. B. **18**, 568; Ann. **223**, 170; J. pr. Ch. **42**, 161.

Die S. 329 besprochene Bildung des Succinylbernsteinsäureesters involvirt eine *Synthese* des Chinons. Die Succinylbernsteinsäure ist die Dicarbonsäure eines hypothetischen Dioxydihydrobenzols, $C_6H_4 . H_2 . (OH)_2$, und kann durch Austritt von zwei Wasserstoffatomen in die Dicarbonsäure des Hydrochinons, $C_6H_4(OH)_2$, sowie weiter durch Brom in Bromanil (Tetrabromchinon) übergeführt werden. Siehe Ann. **211**, 306; B. **16**, 1411; B. **19**, 429; B. **23**, 1273.

Chinontetrahydrür, $C_6H_4 . H_4 . (O_2)$, ist aus Succinylbernsteinsäureester durch Eliminirung der Carboxyle darstellbar, wobei es an Stelle des tautomeren hyp. Dioxydihydrobenzols (s. o.) erhalten wird. Es besitzt die Constitution eines *p-Diketohexamethylens*, $\begin{matrix}CH_2—CO—CH_2\\ | \qquad\qquad | \\ CH_2—CO—CH_2\end{matrix}$. Weisse Prismen; Sm.-P. 78°. Vgl. B. **22**, 2168; **23**, 1272.

Chinondioxim, $C_6H_4 \langle {N.OH \atop N.OH}$, entsteht aus Nitrosophenol durch Einwirkung von Hydroxylamin (B. 20, 613; 21, 428).

Sowohl von Chinon wie von Hydrochinon leiten sich gechlorte etc. Producte ab (s. o. Monochlorhydrochinon).

Chloranil, *Tetrachlorchinon*, $C_6Cl_4O_2$, gelbe, glänzende Blättchen, wird durch Chlorirung von Chinon und auch bei der Oxydation sehr vieler organischer Substanzen, z. B. des Phenols, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhalten. Geht durch Reduction in das farblose **Tetrachlorhydrochinon** über, und wirkt als Oxydationsmittel, führt z. B. Dimethylanilin in ein Methylviolett über. Durch verdünnte Kalilauge wird es in **chloranilsaures Kali,** $C_6Cl_2O_2(OK)_2 + H_2O$, übergeführt (dunkelrothe Nadeln), welchem auch eine analoge Nitroverbindung, **nitranilsaures Kali,** $C_6(NO_2)_2O_2(OK)_2$, correspondirt. Letzteres Salz ist ausgezeichnet durch seine Schwerlöslichkeit.

Durch Einwirkung von Chlor auf Chloranil und Chloranilsäure entstehen eine Reihe complicirter chlorhaltiger Producte der Hexa- und Pentamethylenreihe, schliesslich gechlorte Fettkörper. Tabellarische Uebersicht: *Hantzsch*, B. 22, 2841.

Homologe des Chinons sind: **Toluchinon,** $C_6H_3(O_2)(CH_3)$; **Xylochinon,** $C_6H_2(O_2)(CH_3)_2$; **Thymochinon,** $C_6H_2(O_2)(CH_3)(C_3H_7)$ etc. Mehrere derselben sind synthetisch darstellbar durch Condensation von 1,2-Diketonen. So giebt das Diacetyl, S. 226, unter dem Einfluss von Alkali Xylochinon (B. 21, 1411).

Das dem Tetraoxybenzol (S. 391) entsprechende **Dioxychinon,** $C_6H_2(O_2)(OH)_2$, bildet dunkelgelbe Nadeln (B. 21, 2374). Es ist die Muttersubstanz der Chlor- und Nitranilsäure (s. o.).

Aus dem Hexaoxybenzol (S. 392) sind darstellbar **Tetraoxychinon,** $C_6(O_2)(OH)_4$, **Dioxydichinoyl,** $C_6(O_2)(O_2)(OH)_2$ = *Rhodizonsäure*, endlich **Trichinoyl,** $C_6(O_2)(O_2)(O_2)$ [+ $8H_2O$]. Bei den beiden letzteren Verbindungen ist die Chinonbildung innerhalb des Molecüls mehrfach erfolgt. Siehe B. 18, 499, 1833; 20, 322 etc.

F. Chinonanile und Anilidochinone.

Bei gewissen Chinonen vermögen aromatische Basen, zumal Anilin, derart einzuwirken, dass unter Mitwirkung eines Oxydationsprocesses die Gruppe $(NHC_6H_5)'$ an Stelle von Kernwasserstoff einmal oder zweimal eintritt. Es entstehen so „*Anilidochinone*", meist roth oder dunkel gefärbte krystallisirende Verbindungen. Andererseits kann auch der Chinonsauerstoff gegen den Rest $(NC_6H_5)''$ ersetzt werden, wodurch „*Chinonanile*" entstehen.

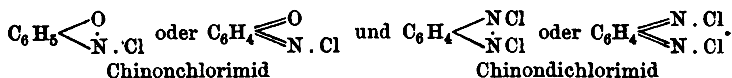
Beide Umwandlungen sind repräsentirt z. B. im

Azophenin oder *Dianilidochinondianil*, $C_6H_2(NHC_6H_5)'_2(NC_6H_5)''_2$, einem aus Anilin besonders durch Erhitzen mit Azo-, Amidoazo- oder Nitrosoverbindungen bei Gegenwart von Salzsäure entstehenden, in rothen Blättchen krystallisirenden Product, welches bei weiterem Erhitzen mit Anilin Indulinfarbstoffe liefert (*O. Fischer*, *E. Hepp*, B. 21, 686, 2617).

G. Chinonchlorimide.

Verwandt mit den Chinonen sind die Chinonchlorimide, welche aus den salzsauren p-Amidophenolen bezw. p-Phenylendiaminen durch Oxydation mit Chlorkalk resultiren.

Das **Chinonchlorimid**, $C_6H_4(O)(N.Cl)$, entsteht aus p-Amidophenol, das **Chinondichlorimid**, $C_6H_4(N.Cl)_2$, aus p-Phenylendiamin. Ersteres bildet goldgelbe, mit Wasserdämpfen flüchtige Krystalle; es wird durch Reduction in Amidophenol zurückverwandelt, beim Kochen mit Wasser in Chinon übergeführt. Letzteres verhält sich analog. Man nimmt für diese Verbindungen die *Constitutionsformeln* an:



$$C_6H_5<\begin{matrix}O\\ \dot{N}.Cl\end{matrix} \text{ oder } C_6H_4\lessgtr\begin{matrix}O\\ N.Cl\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_4<\begin{matrix}NCl\\ \dot{N}Cl\end{matrix} \text{ oder } C_6H_4\lessgtr\begin{matrix}N.Cl\\ N.Cl\end{matrix}.$$

Chinonchlorimid — Chinondichlorimid

XXIV. Aromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone.

A. Aromatische Alkohole.

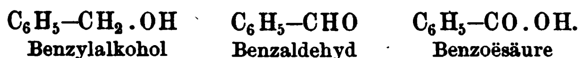
Während die Phenole zwar in ihren Eigenschaften an die (tertiären) Alkohole der Fettreihe erinnern, aber von ihnen in manchen Punkten abweichen, sind auch wirkliche aromatische Alkohole bekannt, d. h. Verbindungen, welche vollkommenen Alkoholcharakter besitzen. Der wichtigste unter ihnen ist der (primäre) Benzylalkohol, $C_7H_7.OH$. Derselbe ist isomer mit den Kresolen. Diese Isomerie erklärt sich durch eine andere Stellung des Hydroxyls im Molecül. Während die Kresole das Hydroxyl, wie alle Phenole, an den Benzolrest gebunden enthalten, befindet es sich im Benzylalkohol in der Seitenkette:



$$C_6H_4(CH_3).OH, \text{ Kresole}; \quad C_6H_5{-}CH_2.OH, \text{ Benzylalkohol}.$$

Es ergiebt sich dies aus der Bildung des Benzylalkohols aus Benzylchlorid, $C_6H_5{-}CH_2Cl$ (und umgekehrt), sowie aus seiner

Oxydirbarkeit zu einem Aldehyd und einer Säure mit gleich vielen Kohlenstoffatomen, die gleichfalls Monoderivate des Benzols sind:



$C_6H_5—CH_2.OH$ Benzylalkohol $C_6H_5—CHO$ Benzaldehyd $C_6H_5—CO.OH$. Benzoësäure

Man kann den Benzylalkohol auch als Methylalkohol auffassen, in welchen eine C_6H_5-gruppe statt Wasserstoff eingetreten ist:

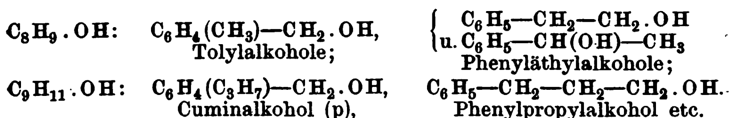


$CH_2\langle{}^{H}_{OH}$ $CH_2\langle{}^{C_6H_5}_{OH}$.

Methylalkohol, = Carbinol   Benzylalkohol, = Phenylcarbinol

Er ist daher auch der *einfachste* existirende aromatische Alkohol.

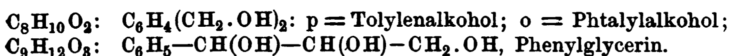
Homolog sind, und zum Theil primäre, zum Theil secundäre Alkohole (es giebt auch tertiäre):



$C_8H_9.OH$: $C_6H_4(CH_3)—CH_2.OH$, Tolylalkohole; { $C_6H_5—CH_2—CH_2.OH$ u. $C_6H_5—CH(OH)—CH_3$ Phenyläthylalkohole;

$C_9H_{11}.OH$: $C_6H_4(C_3H_7)—CH_2.OH$, Cuminalkohol (p), $C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_2.OH$. Phenylpropylalkohol etc.

Auch *zwei-* und *dreiwerthige Alkohole* existiren, welche nach den früheren Darlegungen (S. 195 etc.) nicht weniger als acht resp. neun Atome Kohlenstoff enthalten können, z. B.:



$C_8H_{10}O_2$: $C_6H_4(CH_2.OH)_2$: p = Tolylenalkohol; o = Phtalylalkohol;
$C_9H_{12}O_3$: $C_6H_5—CH(OH)—CH(OH)—CH_2.OH$, Phenylglycerin.

Alle diese Verbindungen sind als Alkohole den Alkoholen der Fettreihe in Bezug auf *Bildung von Alkoholaten, Aethern, Estern, Mercaptanen, Aminen* etc. *vollkommen analog.* Sie sind aber gleichzeitig *Benzolderivate*, und somit existiren von ihnen auch Chlor-, Brom-, Nitro-, Amido- etc. -substitutionsproducte. Durch Eintritt der Phenylgruppe in ungesättigte fette Alkohole entstehen *ungesättigte* aromatische Alkohole, welche in ihrem chemischen Verhalten sich aufs engste den ungesättigten Substanzen der Fettreihe anschliessen, nur wieder gleichzeitig Benzolderivate sind.

Für die aromatischen *Aldehyde und Ketone* (S. 397 und 399) *gilt* mutatis mutandis *völlig das Gleiche.*

Benzylalkohol, $C_6H_5—CH_2.OH$. *Vorkommen*: Ist als Ester der Benzoësäure und der Zimmtsäure im Peru- und Tolubalsam enthalten. *Bildet sich* aus Benzylchlorid wie Alkohol aus Aethylchlorid. *Darstellung*: aus seinem Aldehyd durch Reduction,

besser durch Einwirkung wässerigen Kalis, durch welches jener sich zur Hälfte oxydirt, zur Hälfte reducirt (B. **14**, 2394):



$$2\,C_6H_5{-}CHO + KOH = C_6H_5{-}CH_2.OH + C_6H_5{-}COOK.$$

Farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch; S.-P. 206°; in Wasser schwer löslich.

Der zugehörige Thioalkohol ist das **Benzylsulfhydrat,** $C_6H_5{-}CH_2.SH$, eine widrig riechende Flüssigkeit von typischen Mercaptaneigenschaften.

Sein alkoholisches Amin ist das bereits S. 362 besprochene **Benzylamin,** $C_6H_5{-}CH_2.NH_2$. Auch homologe Amine, ferner **Benzylhydroxylamine,** z. B. $C_6H_5{-}CH_2{-}NH(OH)$, letztere in verschiedenen isomeren Modificationen, sind bekannt.

Das **Phenylmethylcarbinol,** $C_6H_5{-}CH(OH){-}CH_3$, S.-P. 203°, ist durch Reduction des Acetophenons, $C_6H_5{-}CO{-}CH_3$ (S. 399), darstellbar und geht bei gelinder Oxydation wieder in dieses über.

Der einfachste ungesättigte Alkohol ist der **Zimmtalkohol,** *Styren*, $C_9H_{10}O$, $= C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH_2(OH)$, welcher als Zimmtsäureester („Styracin") im Styrax vorkommt. Glänzende, hyacinthenähnlich riechende Nadeln. Geht bei vorsichtiger Oxydation in Zimmtsäure, bei stärkerer Oxydation in Benzoësäure über.

B. Aromatische Aldehyde.

Benzaldehyd, *Bittermandelöl*, $C_6H_5{-}CHO$.

Entdeckt 1803; untersucht von *Liebig* und *Wöhler* (Ann. **22**, 1).

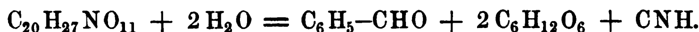
Seine *Bildungsweisen* sind meist analog denen der Fettaldehyde; es entsteht:

a) durch Oxydation des zugehörigen Alkohols;

b) durch Reduction der entsprechenden Säure (Destillation von benzoësaurem mit ameisensaurem Kalk);

c) aus dem zugehörigen Dichlorid, $C_6H_5{-}CHCl_2$, Benzalchlorid (aus Toluol), durch Ueberhitzen mit Wasser oder Schwefelsäure, oder Kalkmilch (technische Methode); auch durch Kochen von Benzylchlorid mit Wasser und Bleinitrat.

d) Aus Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$ (s. a. S. 258), durch Spaltung mit Schwefelsäure oder mittelst Emulsin (s. d.), neben Glucose und Blausäure:



$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O = C_6H_5{-}CHO + 2\,C_6H_{12}O_6 + CNH.$$

e) Durch Einwirkung von Chromylchlorid, CrO_2Cl_2, auf Toluol (*Etard*'sche Reaction, wichtig für die Synthese von Aldehyden und auch gewissen Ketonen (S. 399), aus Kohlenwasserstoffen; B. **17**, 1462, 1700; s. a. S. 334).

Eigenschaften. Benzaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Bittermandelölgeruch. S.-P. 179°; Spec. Gew. (15°) 1,05. In Wasser nur wenig (1 : 30), in Alkohol und Aether leicht löslich.

Sein *Verhalten* ist völlig das eines *Aldehyds*, also ist es: a) leicht oxydirbar zur Säure, und reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung; b) reducirbar zum Alkohol, s. S. 396; c) addirbar zu Natriumbisulfit; d) addirbar zu Blausäure (s. Mandelsäure); e) condensirbar mit anderen Aldehyden (auch Säuren und Ketonen) der Fettreihe, z. B. zu Zimmtsäure (s. d.; B. **14**, 2460; **15**, 2856), mit Dimethylanilin, Phenolen etc. zu Triphenylmethanderivaten (s. d.); f) mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin verbindbar (empfindliche Reaction, B. **17**, 574).

Mit Ammoniak hingegen entsteht kein Aldehydammoniak, sondern Hydrobenzamid (s. u.).

Ferner aber ist sein Verhalten ganz das eines *Benzolderivates*, indem es (indirect) durch Halogen substituirbar, (direct) nitrirbar, amidirbar, sulfurirbar etc. ist.

Analog wie bei Toluol tritt Chlor in der Siedehitze in die Seitenkette unter Bildung von Benzoylchlorid, $C_6H_5—COCl$ (S. 412).

Unter den *Derivaten* verdienen Erwähnung:

α-Benzaldoxim, $C_6H_5—CH:N.OH$. Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, welche aus Benzaldehyd und Hydroxylamin entsteht. Durch concentrirte Schwefelsäure verwandelt es sich in das isomere feste **β-Benzaldoxim**, welches die sonst bei Oximen noch nicht gefundene Constitution $C_6H_5—CH\langle{}^{O}_{NH}$ besitzt. Vergl. S. 143 (Oxime); ferner *E. Beckmann*, B. **20**, 2766; **22**, 429, 1531; auch B. **22**, 3101; **23**, 418.

Benzaldehyd-phenylhydrazon, $C_6H_5—CH:(N_2HC_6H_5)$, bildet farblose Krystalle vom Sm.-P. 152°.

Hydrobenzamid, $C_{21}H_{18}N_2$, gleich $N_2[:CH.C_6H_5]_3$, aus Benzaldehyd und Ammoniak, bildet rhombische Krystalle vom Sm.-P. 110°.

Auch ein **Dihydrobenzaldehyd**, $C_6H_5(H_2)—CHO$, ist dargestellt worden (B. **23**, 2870); ist dem Benzaldehyd sehr ähnlich.

Nitrobenzaldehyde, $C_6H_4(NO_2)CHO$. Durch Nitriren des B. entsteht hauptsächlich m-, daneben weniger (20 Proc.) o-Nitroaldehyd. Letzterer ist am besten darstellbar durch Oxydation von o-Nitrozimmtsäure (s. d.) mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Benzol (B. **17**, 121). Lange, farblose Nadeln. Sm.-P. 46°. Verdient besonderes Interesse wegen seiner Ueberführbarkeit in Indigo durch Aceton und Natronlauge (B. **15**, 2856), und seiner Reducirbarkeit zum o-**Amidobenzaldehyd**, $C_6H_4(NH_2)CHO$ (silberglänzende Blättchen, Sm.-P. 40°),

welches zu synthetischen Reactionen Verwendung gefunden hat (siehe Chinolin und B. 16, 1833).

Homologe Aldehyde sind die drei **Toluylaldehyde,** $C_6H_4(CH_3)-CHO$, ferner **Cuminaldehyd,** *Cuminol, Isopropylbenzaldehyd*, $C_6H_4(C_3H_7)-CHO$ (im Römisch-Kümmelöl).

Ein *zweiwerthiger* Aldehyd ist z. B. **Terephtalaldehyd,** $C_6H_4(CHO)_2(1:4)$.

Zimmtaldehyd, $C_6H_5-CH=CH-CHO$, ist der Hauptbestandtheil des Zimmtöls (Persea Cinnamomum) und lässt sich daraus vermittelst seiner Natriumbisulfitverbindung isoliren. Aromatisch riechendes, mit Wasserdämpfen leicht destillirendes Oel. S.-P. 246°.

C. Aromatische Ketone.

Das **Acetophenon,** $C_6H_5-CO-CH_3$, ist der einfachste Repräsentant der (gemischten) aromatischen Ketone. Es entsteht nach normaler Ketonbereitungsmethode, durch Destillation von essigsaurem mit benzoësaurem Kalk, wie auch aus Benzol durch Acetylchlorid und Aluminiumchlorid. Farblose, leicht (bei + 20°) schmelzende, unzersetzt (bei 200°) siedende, in Wasser wenig lösliche Blätter. Es vereinigt in sich die Eigenschaften eines Fettreihe-ketons und eines Benzolderivates. Durch Oxydation liefert es $C_6H_5-CO_2H$ und Kohlensäure (unter anderen Bedingungen Benzoylameisensäure); durch Halogen (in der Hitze) wird es in der Seitenkette substituirt, z. B. zu **„Phenacylbromid"**, $C_6H_5-CO-CH_2Br$, durch Salpetersäure nitrirt etc. Es wird als Schlafmittel verwendet („*Hypnon*").

Einzelne Homologe des Acetophenons entstehen aus Kohlenwasserstoffen mit längerer Seitenkette nach der *Etard*'schen Reaction (s. S. 334, ferner B. 23, 1070).

Das eigentliche Keton der Benzoësäure, $C_6H_5-CO-C_6H_5$, Benzophenon, ist in der Diphenylmethangruppe zu besprechen.

Auch aromatische *Diketone* (s. S. 226) sind dargestellt, z. B.
Benzoylaceton, $C_6H_5-CO-CH_2-CO-CH_3$, und
Acetophenonaceton, $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3$.

D. Oxyalkohole und -aldehyde; Ketonalkohole etc.

Uebersicht

$C_6H_4<{OH \atop CH_2.OH}$	o m p	Saligenin Oxybenzylalkohol	$C_6H_4<{OH \atop CHO}$	o m p	Salicylaldehyd Oxybenzaldeh.
$C_6H_4<{OCH_3 \atop CH_2.OH}$	p	Anisalkohol	$C_6H_4<{OCH_3 \atop CHO}$		Anisaldehyd
			$C_6H_3(OH)(OH)(CHO)$	(4) (3) (1)	Protocatechu-aldehyd
$C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH_2.OH)$	(4) (3) (1)	Vanillinalkohol	$C_6H_3(OH)(OCH_3)(CHO)$	(4) (3) (1)	Vanillin

etc.

Es sind zahlreiche Verbindungen bekannt, welche die Eigenschaften eines Phenols und eines Alkohols oder Aldehyds etc. in sich vereinigen. Dieselben leiten sich von den einfachen Alkoholen etc. durch Eintritt von Hydroxyl in den Benzolkern ab.

Verschiedene dieser Verbindungen kommen in der Natur vor; Saligenin ist ein Bestandtheil des Salicins (s. Glucoside), Salicylaldehyd findet sich in Spiraeaarten, das Vanillin in den Vanilleschoten (etwa 2 Proc.). Anisaldehyd entsteht durch Oxydation des Anisöls.

Synthetisch entstehen Oxyaldehyde durch Einwirkung von Chloroform auf die alkalische Lösung von Phenol (1,2- u. 1,4-Oxybenzaldehyd), Dioxybenzol, Monomethyldioxybenzol etc.; z. B. Protocatechualdehyd aus Brenzcatechin, Vanillin aus Guajacol (S. 389). Siehe S. 406, 4f.

Das **Vanillin** (schöne Nadeln) wird technisch aus dem Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$ (im Cambialsaft der Coniferen), gewonnen. Letzteres wird mittelst Säure in Glycose und *Coniferylalkohol*, $C_6H_3(OH)(OCH_3)(C_3H_4.OH)$, gespalten, und dieser geht durch Oxydation in Vanillin über (*Tiemann* und *Haarmann*). Durch Salzsäure bei 200° wird das CH_3 unter Bildung von Protocatechualdehyd abgespalten.

Findet sich auch z. B. im Spargel, im Rübenrohzucker und in Asa foetida, entsteht durch Oxydation von Olivenbaumharz etc.

Ein *Ketonalkohol* ist das **Benzoylcarbinol**, $C_6H_5—CO—CH_2.OH$, das aus $C_6H_5—CO—CH_2Br$ (s. o.) dargestellt werden kann und in

glänzenden Blättern krystallisirt. Es ist dem Acetonalkohol ähnlich, aber beständiger, und hat wie dieser stark reducirende Eigenschaften.
Ihm entspricht als Ketonaldehyd das

Phenylglyoxal, $C_6H_5—CO—CHO$, bezüglich dessen auf den analogen Brenztraubenaldehyd verwiesen sei. Vgl. B. 22, 2556.

XXV. Aromatische Säuren.

Die aromatischen Säuren sind den *Fettsäuren in den meisten Punkten völlig analog.* Sie vermögen *als Säuren* ganz dieselben Arten von Abkömmlingen wie letztere, also Salze, Ester, Chloride, Anhydride, Amide etc., zu bilden, z. B.:

$C_6H_5 . CO_2H$, Benzoësäure;
$C_6H_5 . CO_2(C_2H_5)$, Benzoësäureäthylester; $(C_6H_5 . CO)_2O$, Benzoës.-anhydrid;
$C_6H_5 . CO . Cl$, Benzoylchlorid; $C_6H_5 . CO . NH_2$, Benzamid etc.

Nur sind sie gleichzeitig Benzolderivate, und können als solche auch die meisten Umwandlungen erleiden, deren das Benzol selbst fähig ist. Es sind also von ihnen Chlor-, Brom-, Jod-Substitutionsproducte, Nitrosäuren, Amidosäuren, Sulfosäuren etc. darstellbar; die Amidosäuren sind diazotirbar etc.; durch Eintritt von Sauerstoff in den Benzolkern (s. f. S.) entstehen Phenolsäuren (d. i. Verbindungen, welche gleichzeitig Phenol- und Säurecharakter besitzen), Chinonsäuren (gleichzeitig Chinone und Säuren) etc.

Auch Alkoholsäuren, Ketonsäuren etc. existiren in der aromatischen Reihe ebensowohl wie in der Fettreihe.

So leiten sich z. B. von der Benzoësäure ab:

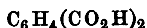
$C_6H_4Cl . CO_2H$, Chlorbenzoësäuren;
$C_6H_4(NO_2) . CO_2H$, Nitrobenzoësäuren;
$C_6H_4(NH_2) . CO_2H$, Amidobenzoësäuren;
$C_6H_4(SO_3H) . CO_2H$, Sulfobenzoësäuren;
$C_6H_4(OH) . CO_2H$, Oxybenzoësäuren;
$C_6H_5 . CH(OH) . CO_2H$, Mandelsäure etc.

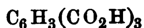
Auch ihre Bildungsweisen (s. S. 403 ff.) sind denjenigen der Fettsäuren zum Theil ganz analog.

Die homologen Säuren zeigen unter einander nicht jene stufenweisen Aenderungen der physicalischen Eigenschaften wie die homologen Fettsäuren.

Constitution. Den aromatischen Säuren entsprechen wieder *Nitrile*, z. B. der Benzoësäure das Benzonitril, $C_6H_5 . CN$, die auch als Cyanderivate der Kohlenwasserstoffe (Cyanbenzol) auf-

gefasst werden können und durch Verseifung in die Säuren übergehen. Hieraus geht hervor, dass die Constitution der letzteren derjenigen der Fettsäuren vollkommen entspricht: auch sie sind durch die Anwesenheit von *Carboxyl*, CO.OH, charakterisirt. Es giebt einbasische, zwei- und drei- bis sechsbasische aromatische Säuren, entsprechend der Anzahl der vorhandenen gegen Metalle leicht ersetzbaren Wasserstoffatome und folglich Carboxylgruppen:

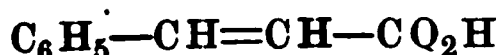

$C_6H_4(CO_2H)_2$
Phtalsäuren


$C_6H_3(CO_2H)_3$
Benzoltricarbonsäuren


$C_6(CO_2H)_6$.
Mellithsäure

Auch ungesättigte aromatische Säuren existiren in grosser Zahl. Sie unterscheiden sich von den gesättigten Säuren genau so, wie sich die wasserstoffärmeren von den gesättigten Säuren der Fettreihe unterscheiden, mithin wesentlich nur dadurch, dass sie als ungesättigte Verbindungen sehr additionsfähig sind (H_2, Cl_2, HCl etc.) und dabei in die gesättigten Säuren resp. deren Substitutionsproducte übergehen. Bei den meisten derartigen Additionen bleibt der Benzolkern unverändert (siehe hierzu S. 320, 3.).

Ihre Constitution ist daher eine ganz analoge, wie jene der Säuren der Acryl- oder Propiolsäurereihe; sie enthalten eine Seitenkette mit doppelten oder dreifachen Kohlenstoffbindungen; z. B.:


$C_6H_5—CH=CH—CO_2H$
Zimmtsäure


$C_6H_5—C\equiv C—CO_2H$.
Phenylpropiolsäure

Die Oxysäuren, welche Phenol- und Säurecharakter gleichzeitig besitzen (z. B. Oxybenzoësäuren), enthalten offenbar ausser Carboxyl noch Phenolhydroxyl (d. h. Hydroxyl, an den Benzolkern direct gebunden); sie vermögen sowohl als Säuren wie als Phenole Salze zu bilden, entsprechen aber sonst in vielen Punkten den Alkoholsäuren der Fettreihe.

Die wirklichen aromatischen Alkoholsäuren, welche den letzteren völlig correspondiren (s. z. B. Mandelsäure), enthalten offenbar ihr alkoholisches Hydroxyl nicht im Benzolkern, sondern in der Seitenkette, wie auch die aromatischen Alkohole.

Nomenclatur. Am rationellsten ist die Bezeichnung der aromatischen Säuren als Carbonsäuren der bezüglichen Stammkohlenwasserstoffe etc.; z. B. Phtalsäure = Benzoldicarbonsäure. Manche Namen, z. B. Xylylsäure (s. Tab. S. 408), sind abgeleitet vom Namen des Kohlenwasserstoffs, in den Carboxyl

eingetreten ist; andere Namen, z. B. Mesitylensäure (s. Tab.), geben den Kohlenwasserstoff an, durch dessen Oxydation die Säure entstanden ist. Ein wichtiges Nomenclaturprincip beruht auf dem Umstande, dass man *fast von jeder* wichtigeren *Fettsäure durch Austausch von H gegen C_6H_5 aromatische Säuren ableiten kann*, z. B.:

$CH_3{-}CO_2H$, Essigsäure; $C_6H_5{-}CH_2{-}CO_2H$, Phenylessigsäure,

so dass also zu den Säuren der Essigsäurereihe, der Glycolsäurereihe, der Bernsteinsäure-, Aepfelsäure- und Weinsäurereihe etc. analoge phenylirte Säuren existiren. So kann man z. B. die Atropasäure, $C_6H_5{-}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO_2H}$, als α-Phenylacrylsäure bezeichnen u. s. f.

Eigenschaften. Die aromatischen Säuren sind meist feste, krystallisirte Substanzen, in Wasser meist schwer löslich und daher aus den Lösungen der Salze durch Säuren meist fällbar, in Alkohol und Aether häufig leicht löslich. Die einfacheren unter ihnen sind unzersetzt sublimirbar oder destillirbar; complicirtere, zumal Phenolsäuren oder Polycarbonsäuren, spalten beim Erhitzen Kohlensäure ab, z. B. die Salicylsäure, $C_6H_4(OH).CO_2H$. Eine solche Kohlensäureabspaltung wird bei den unzersetzt flüchtigen Säuren z. B. durch Erhitzen mit Natronkalk bewirkt. Bei mehrbasischen Säuren können die Carboxyle successive abgespalten werden:



$$C_6H_4(CO_2H)_2 = C_6H_5(CO_2H) + CO_2 = C_6H_6 + 2\,CO_2.$$

Vorkommen. Aromatische Säuren finden sich vielfach in der Natur, z. B. in vielen Harzen und Balsamen, und in Form stickstoffhaltiger Derivate (Hippursäure) im thierischen Organismus.

Bildungsweisen der aromatischen Säuren.

A. Der gesättigten Säuren.

1. Durch *Oxydation* der entsprechenden primären Alkohole oder Aldehyde; z. B. Benzoësäure aus Benzylalkohol (S. 397).

2. Durch *Oxydation* von Benzol-Homologen und allen denjenigen Verbindungen, welche sich von diesen durch in der Seitenkette eingetretene Substitutionen ableiten, ferner von allen Derivaten jener Verbindungen, welche noch an Stelle von Benzolwasserstoff Halogen, Nitro-, Sulfo- etc. -gruppen, Hydroxyl oder Carboxyl enthalten:

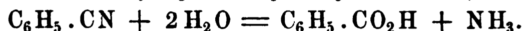
$C_6H_5(CH_3)$	giebt	$C_6H_5(CO_2H)$,
$C_6H_4(CH_3)_2$ $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$	geben	$C_6H_4(CO_2H)_2$,
$C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$	giebt	$C_6H_3(CO_2H)_3$,
$C_6H_5CH_2(NH_2)$	„	$C_6H_5(CO_2H)$,
$C_6H_4Cl(CH_3)$	„	$C_6H_4Cl(CO_2H)$,
$C_6H_4(NO_2)(C_2H_5)$	„	$C_6H_4(NO_2)(CO_2H)$,
$C_6H_3(OH)_2(CH_3)$	„	$C_6H_3(OH)_2(CO_2H)$,
$C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$	„	$C_6H_4(CO_2H)_2$,
$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO_2H$	„	$C_6H_5(CO_2H)$.

Sind mehrere Seitenketten vorhanden, so werden dieselben durch Chromsäure meist direct alle in Carboxyl verwandelt, während man durch verdünnte Salpetersäure den Uebergang stufenweise bewerkstelligen kann; so oxydirt sie z. B. die

$C_6H_4(CH_3)_2$ erst zu $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$, dann zu $C_6H_4(CO_2H)_2$.
Xylole Toluylsäuren Phtalsäuren

Jedoch verhalten sich die drei Classen isomerer Benzolderivate mit zwei Seitenketten verschieden. Am leichtesten werden die Para-, dann die Meta-Verbindungen durch Chromsäure-Mischung zu Säuren oxydirt, die Ortho-Verbindungen aber werden dadurch völlig „verbrannt" (S. 333) oder nicht angegriffen. Hingegen kann man letztere durch Salpetersäure oder Permanganat in normaler Weise oxydiren. Durch Eintritt einer negativen Gruppe (auch OH) wird die Oxydirbarkeit eines dazu in o-Stellung befindlichen Alkyls durch Chromsäure verhindert (siehe hierzu S. 388).

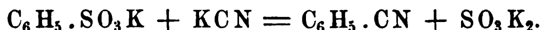
3. Durch *Verseifung der zugehörigen Nitrile* (S. 401):



$$C_6H_5.CN + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + NH_3.$$

Diese **Nitrile**, welche wie jene der Fettreihe aus den Ammoniaksalzen der Säuren dargestellt werden können, **entstehen synthetisch:**

a) Durch Destillation der Kalisalze der Sulfosäuren mit *Cyankalium* [oder gelbem Blutlaugensalz; ähnlich wie die Nitrile der Fettsäuren aus den alkylschwefelsauren Salzen (s. S. 117) entstehen] (*Merz*):



$$C_6H_5.SO_3K + KCN = C_6H_5.CN + SO_3K_2.$$

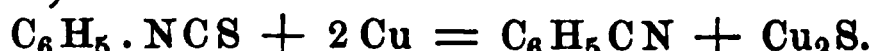
Nitrile sind in der Regel nicht aus Chlorbenzolen etc. durch Cyankalium darstellbar (s. S. 339).

Leichter wird das Halogen bei gleichzeitiger Gegenwart von Sulfogruppen, oder die Nitrogruppe in den Bromnitrobenzolen (B. 8, 1418) gegen Cyan ausgetauscht.

Das Benzylchorid, $C_6H_5{-}CH_2Cl$, und alle in der Seitenkette substituirten Halogenkohlenwasserstoffe zeigen hingegen die

normale leichte Austauschbarkeit des Halogens gegen Cyan:
$C_6H_5{-}CH_2Cl + KCN = KCl + C_6H_5{-}CH_2 . CN$ (Benzylcyanid).

b) Aus den *Senfölen* durch Erhitzen mit Kupfer oder Zinkstaub (*Weith*):



$$C_6H_5 . NCS + 2\,Cu = C_6H_5CN + Cu_2S.$$

c) Aus den (isomeren) *Isonitrilen* bei höherer Temperatur durch Umlagerung: ($C_6H_5 . NC = C_6H_5 . CN$).

d) Aus den primären *Aminen*, indem man sie diazotirt und die Diazogruppe nach der „*Sandmeyer*'schen Reaction" gegen Cyan ersetzt (s. S. 366); oder indem man sie zunächst in Senföle oder Isonitrile verwandelt und diese nach b) bezw. c) in Reaction bringt.

e) Aus den Aldehyden durch Darstellung ihrer Oxime (s. d.) und Wasserabspaltung aus diesen (mittelst Acetylchlorid):



Benzaldoxim: $C_6H_5 . CH{=}N . OH = C_6H_5 . CN + H_2O.$

4. Synthesen durch Einwirkung von *Kohlensäure* oder *Derivaten* derselben:

a) Durch Einwirkung von Kohlensäure auf *Monobrombenzol* etc. bei Gegenwart von Natrium entsteht Benzoësäure etc. (*Kekulé*):



$$C_6H_5Br + CO_2 + 2\,Na = C_6H_5 . CO_2Na + NaBr.$$

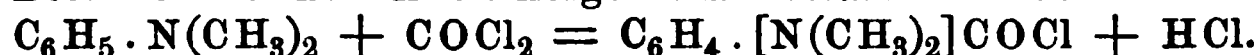
b) Durch Einwirkung von Phosgen, $COCl_2$, oder auch Kohlensäure, auf *Benzol* oder seine Homologen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (*Friedel*, *Crafts*):



$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5 . COCl + HCl.$$

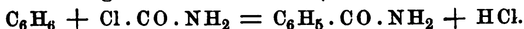
Hierbei entstehen zunächst Säurechloride, welche mit Wasser zu zersetzen sind. Sie können bei weiterer Einwirkung auf Benzol Ketone bilden (siehe Benzophenon).

Besonders leicht wirkt Phosgen auf *tertiäre Amine*:



$$C_6H_5 . N(CH_3)_2 + COCl_2 = C_6H_4 . [N(CH_3)_2]COCl + HCl.$$

c) Durch Einwirkung von Carbaminchlorid, $CO(NH_2)Cl$, auf Benzol (auch Phenol), bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen *Säureamide*, welche leicht in die Säuren durch Verseifung überführbar sind (*Gattermann*, A. 244, 29):



$$C_6H_6 + Cl . CO . NH_2 = C_6H_5 . CO . NH_2 + HCl.$$

Carbaminchlorid Benzamid

d) Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von *bromirten Benzolen* und Chlorkohlensäureester (S. 272) (*Würtz*):

$C_6H_5Br + Cl . CO_2(C_2H_5) + 2\,Na = C_6H_5 . CO_2(C_2H_5) + NaBr + NaCl;$
es entstehen zunächst die Ester der Säuren (leicht zu verseifen).

e) Durch Einwirkung von **Kohlensäure** auf erhitztes *Phenolnatrium* entstehen **Phenolsäuren** (*Kolbe*; s. S. 418):

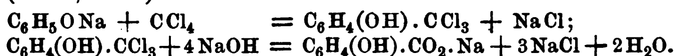


$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4(OH).CO_2Na.$$

Bei mehrwerthigen Phenolen (z. B. Resorcin) genügt oft schon Erhitzen mit Kaliumbicarbonatlösung (B. **13**, 930).

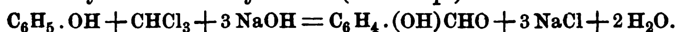
Analog wirkt Chlorkohlensäureester.

f) Durch Einwirkung von **Tetrachlorkohlenstoff** auf *Phenole* in alkalischer Lösung entstehen p-Oxysäuren (B. **10**, 2185):



$$C_6H_5ONa + CCl_4 = C_6H_4(OH).CCl_3 + NaCl;$$
$$C_6H_4(OH).CCl_3 + 4NaOH = C_6H_4(OH).CO_2.Na + 3NaCl + 2H_2O.$$

Analog entstehen bei Verwendung von **Chloroform** die **Aldehyde** dieser Oxysäuren (o- und p-):



$$C_6H_5.OH + CHCl_3 + 3NaOH = C_6H_4.(OH)CHO + 3NaCl + 2H_2O.$$

Auch **Methylenchlorid**, CH_2Cl_2, zeigt ein ähnliches Verhalten unter Bildung aromatischer Oxy-Alkohole.

g) Durch Erhitzen der *Sulfosäure*-Salze mit **ameisensaurem** Natron (*V. Meyer*):



$$C_6H_5.SO_3K + HCO_2K = C_6H_5.CO_2K + HSO_3K.$$

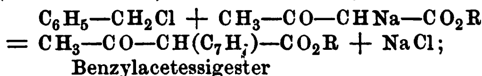
5. *Acetessigester-*, *Malonestersynthesen* etc.

a) Bildung von Phloroglucintricarbonsäureester aus Natriummalonsäureester s. S. 329.

b) Bildung von Hydrochinondicarbonsäureester etc. aus Bernsteinsäureäthylester oder Bromacetessigester s. S. 328.

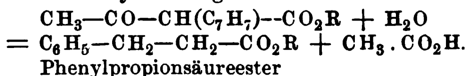
c) Einwirkung von Acetessigester auf Phenole s. f. S.

d) Auf in der Seitenkette substituirte Halogenderivate, z. B. Benzoylchlorid, reagirt Acetessigester *genau wie in der Fettreihe*, unter Bildung von complicirteren Ketonsäuren, welche wieder entweder „Säurespaltung" oder „Ketonspaltung" (S. 232 u. 233) erleiden können, z. B.:



$$C_6H_5—CH_2Cl + CH_3—CO—CHNa—CO_2R$$
$$= CH_3—CO—CH(C_7H_7)—CO_2R + NaCl;$$

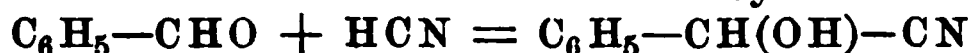
Benzylacetessigester



$$CH_3—CO—CH(C_7H_7)—CO_2R + H_2O$$
$$= C_6H_5—CH_2—CH_2—CO_2R + CH_3.CO_2H.$$

Phenylpropionsäureester

6. **Alkoholsäuren** und **Ketonsäuren** entstehen nach genau denselben Methoden, wie in der Fettreihe (S. 213), z. B. die Mandelsäure aus Bittermandelöl durch Addition von Cyanwasserstoff:



$$C_6H_5—CHO + HCN = C_6H_5—CH(OH)—CN$$

und Verseifung des entstandenen Nitrils; oder aus α-Chlorphenylessigsäure (B. **14**, 239, 1965):



$$C_6H_5—CHCl—CO_2H + KOH = C_6H_5—CH(OH)—CO_2H + KCl.$$

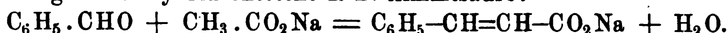
7. Durch Fäulniss von Eiweiss entstehen Hydroparacumarsäure, Hydrozimmtsäure, p-Oxyphenylessigsäure u. a. S.

B. Der ungesättigten Säuren.

1. Aus den *Monohalogensubstitutionsproducten* der gesättigten Säuren in normaler Weise (S. 173); desgleichen aus correspondirenden *Nitrilen*, primären *Alkoholen* etc. wie die gesättigten Verbindungen.

2. Nach der sogenannten *Perkin'schen Reaction* durch Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Fettsäuren.

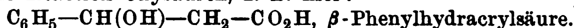
Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht z. B. Zimmtsäure:



$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO_2Na = C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO_2Na + H_2O.$$

Das Essigsäureanhydrid wirkt wasserentziehend, ohne an der Reaction sonst Theil zu nehmen (s. Ann. 216, 101).

Intermediär entstehen durch eine der „Aldolcondensation" (S. 142) ähnliche Reaction Oxysäuren, z. B. hier:

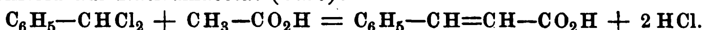


$$C_6H_5{-}CH(OH){-}CH_2{-}CO_2H,\ \beta\text{-Phenylhydracrylsäure.}$$

Diese Reaction tritt auch mit den Oxyaldehyden und den Homologen der Essigsäure, ferner mit zweibasischen Säuren ein.

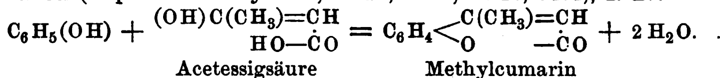
Nach ähnlicher Reaction wird Zimmtsäure durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Essigäther dargestellt (B. 23, 976).

3. Analog entsteht Zimmtsäure durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Natriumacetat (*Caro*):



$$C_6H_5{-}CHCl_2 + CH_3{-}CO_2H = C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO_2H + 2\,HCl.$$

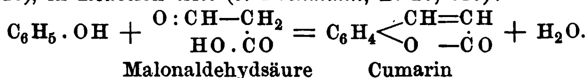
4. Durch Einwirkung von *Acetessigester* auf *Phenole* bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure entstehen ungesättigte Phenolsäuren (resp. deren Anhydride; B. 16, 2119; B. 17, 2191), z. B.:



$$C_6H_5(OH) + \begin{matrix}(OH)C(CH_3){=}CH\\ HO{-}\dot{C}O\end{matrix} = C_6H_4{<}\begin{matrix}C(CH_3){=}CH\\ O\quad{-}\dot{C}O\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Acetessigsäure — Methylcumarin

4[a]. In analoger Weise wirkt *Aepfelsäure* auf *Phenole* bei Gegenwart von Schwefelsäure ein, wobei erstere wahrscheinlich als Halbaldehyd der Malonsäure, $CHO{-}CH_2{-}CO_2H$ (= Aepfelsäure $- CO_2H_2$, s. S. 228), in Reaction tritt (*v. Pechmann*, B. 17, 929):



$$C_6H_5.OH + \begin{matrix}O:CH{-}CH_2\\ HO.\dot{C}O\end{matrix} = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH{=}CH\\ O\quad{-}\dot{C}O\end{matrix} + H_2O.$$

Malonaldehydsäure — Cumarin

Ueber

über die einbasischen

1. Einwerthige gesättigte Säuren			Sm.-P.
C_7	Benzoësäure	$C_6H_5{-}CO_2H$	121
$C_8H_8O_2$	Phenylessigsäure	$C_6H_5{-}CH_2{-}CO_2H$	76
	o-, m-, p-Toluylsäure	$C_6H_4<^{CH_3}_{CO_2H}$ o-, m-, p-	102 (o-), 110 (m-), 180 (p-)
$C_9H_{10}O_2$	Hydrozimmtsäure	$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2H$	49
	Hydratropasäure	$C_6H_5{-}CH<^{CH_3}_{CO_2H}$	Oel
	Alphaxylylsäuren	$C_6H_4<^{CH_3}_{CH_2-CO_2H}$ o-, m-, p-	89 (o-), 61 (m-), 91 (p-)
	Aethylbenzoësäure	$C_6H_4<^{C_2H_5}_{CO_2H}$ o-, p-	68 (o-), 112 (p-)
	Mesitylensäure . . . (1, 3, 5)	$C_6H_3{<}^{(CH_3)_2}_{CO_2H}$ [1]	166
	Xylylsäure . . . . . (1, 2, 4)	$C_6H_3{<}^{(CH_3)_2}_{CO_2H}$ [1]	126
	Paraxylylsäure . . . (1, 3, 4)	$C_6H_3{<}^{(CH_3)_2}_{CO_2H}$ [1]	163
C_{10}	Cuminsäure . . . . (1, 4, iso-)	$C_6H_4<^{C_3H_7}_{CO_2H}$	116
	etc.		
2. Einwerthige ungesättigte Säuren			
$C_9H_8O_2$	Zimmtsäure	$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO_2H$	133
	Atropasäure	$C_6H_5{-}C{\ll}^{CH_2}_{CO_2H}$	106
C_9	Phenylpropiolsäure	$C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}CO_2H$	136
6. Ungesättigte Phenolsäuren			
$C_9H_8O_3$	Cumarsäure (o-, p-)	$C_6H_4<^{OH}_{CH=CH-CO_2H}$ o-, p-	208 (o-), 206 (p-)
	etc.		

[1]) 1, 3, 5 etc., CO_2H in 1.

sicht
aromatischen Säuren

3. Zweiwerthige gesättigte Phenolsäuren		Sm.-P.
$C_7H_6O_3$ {Salicylsäure (1, 2) / m-, p-Oxybenzoësäure}	$C_6H_4<^{OH}_{CO_2H}$ {o- m- p-}	155 200 210
[Anissäure (1, 4)	$C_6H_4(O.CH_3).CO_2H$]	184
C_8 {Oxytoluylsäuren . . . . etc.	$C_6H_3(HH_3)<^{OH}_{CO_2H}$	—
C_9 {Hydroparacumarsäure (1, 4) . .	$C_6H_4<^{OH}_{CH_2-CH_2-CO_2H}$	128
C_9 {(Tyrosin (1, 4) . . . . etc.	$C_6H_4<^{OH}_{CH_2-CH<^{NH_2}_{CO_2H}}$)	—

4. Zweiwerthige ges. Alkohol- und Ketonsäuren		
C_8 {Mandelsäure	$C_6H_5-CH(OH)-CO_2H$	118
C_9 {Tropasäure	$C_6H_5-CH<^{CH_2.OH}_{CO_2H}$	117
C_8 }Benzoylameisensäure	$C_6H_5-CO-CO_2H$	65
C_9 {Benzoylessigsäure	$C_6H_5-CO-CH_2-CO_2H$	103

5. Drei- und mehrwerthige Phenolsäuren		
C_7 {Protocatechusäure (1 : 3 : 4) . .	$C_6H_3(OH)_2(CO_2H)$	199
[Vanillinsäure	$C_6H_3(OH)(O.CH_3)(CO_2H)$]	207
C_8 {Orsellinsäure	$C_6H_2(CH_3)(OH)_2(CO_2H)$	176
C_7 {Gallussäure	$C_6H_2(OH)_3(CO_2H)$	222
C_7 [Tannin	$C_{14}H_{10}O_9$]	—
C_7 Chinasäure . . . . etc.	$C_6H.(H_6)(OH)_4(CO_2H)$	162

A. Einbasische aromatische Säuren.

(Uebersichtstabelle s. v. S.)

Constitution und Isomerien. Die Isomeriefälle bei den aromatischen Säuren sind leicht abzuleiten. *Ein Isomeres der Benzoësäure* ist *weder bekannt noch möglich.* Vom Toluol hingegen können Carbonsäuren $C_8H_8O_2$ sich ableiten durch Eintritt von Carboxyl entweder in den Benzolkern oder in die Seitenkette:



$C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$

(3) Toluylsäuren



$C_6H_5 . CH_2 . CO_2H.$

Phenylessigsäure

Das Verhalten bei der Oxydation giebt über die Constitution dieser Säuren leicht Aufschluss; die ersteren gehen dabei in Phtalsäuren, die letzteren in Benzoësäure über.

Von Säuren $C_9H_{10}O_2$ sind schon sehr viele Isomere bekannt (siehe Tab. a. v. S.). Die Hydrozimmtsäure und Hydratropasäure sind Phenylpropionsäuren, erstere β-, letztere α-, entsprechend den beiden Milchsäuren; hier *wiederholen* sich also die *Isomerieverhältnisse* der *Fettsäuren.* Die Alphaxylylsäuren, $C_6H_4<^{CH_3}_{CH_2-CO_2H}$, und Aethylbenzoësäuren, $C_6H_4<^{C_2H_5}_{CO_2H}$, stehen in ähnlicher Beziehung zu einander wie Acetessigsäure, $CH_3-CO-CH_2-CO_2H$, und Propionylameisensäure, $C_2H_5-CO-CO_2H$; sie werden alle zu Phtalsäuren oxydirt. Die Mesitylensäure endlich und ihre Isomeren sind Dimethylbenzoësäuren, und oxydirbar zu Benzoltricarbonsäuren.

Wie leicht abzuleiten, sind isomer mit der Cuminsäure, $C_{10}H_{12}O_2$ (p-Isopropylbenzoësäure), zunächst p-Normalpropylbenzoësäure und die entsprechenden o- und m-Verbindungen, dann Methyläthylbenzoësäuren, Trimethylbenzoësäuren, Phenylbuttersäuren (so viele, als Oxybuttersäuren existiren, s. S. 214), u. s. f.

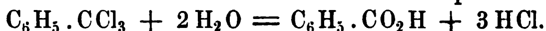
Unter den ungesättigten Säuren sind isomer z. B. Zimmtsäure und Atropasäure (analog β- und α-Chloracrylsäure, S. 177).

Weiter sind isomer die Oxytoluylsäuren, $C_6H_3(CH_3)(OH)(CO_2H)$, mit der Mandelsäure, $C_6H_5-CH(OH)-CO_2H$, von denen die ersteren oxydirbar sind zu $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$ (Oxyphtalsäuren, s. S. 427), letztere hingegen Benzoësäure giebt; ferner die Hydrocumarsäuren, $C_9H_{10}O_3$, mit der Tropasäure. Erstere gehen durch Oxydation in Oxybenzoësäuren, letztere in Benzoësäure über.

1. Einwerthige gesättigte Säuren.

Benzoësäure.

Benzoësäure, $C_6H_5 . CO_2H$. Entdeckt 1608 im Benzoëharz; dargestellt aus Harn 1785 von *Scheele*. Die Zusammensetzung wurde 1832 von *Liebig* und *Wöhler* ermittelt (classische Untersuchung). Findet sich in der Natur im Benzoëharz, aus welchem sie durch Sublimation gewonnen werden kann („Acidum benzoicum ex resina"). Ferner im Drachenblutharz, Perubalsam, Tolubalsam, im Castoreum, in den Preisselbeeren. In Verbindung mit Glycocoll ist sie als Hippursäure (s. f. S.) im Pferdeharn enthalten, und resultirt aus dieser beim Kochen mit Salzsäure („acidum benzoicum ex urina"). Wird technisch („ac. benz. e toluole") gewonnen als Nebenproduct bei der Darstellung des Bittermandelöls aus Benzylchlorid oder Benzalchlorid, sowie durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Wasser auf höhere Temperatur:



$$C_6H_5 . CCl_3 + 2 H_2O = C_6H_5 . CO_2H + 3 HCl.$$

Weisse glänzende Blättchen oder flache Nadeln. Sm.-P. 121°, S.-P. 250°. Leicht sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Dämpfe haben einen eigenthümlichen, zum Niessen und Husten reizenden Geruch. In heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Beim Erhitzen mit Kalk entstehen Benzol und Kohlensäure. Verwendung in der Medicin und Anilinblaufabrikation. Bildet schön krystallisirende Salze, z. B. Kaliumbenzoat, $C_6H_5 . CO_2K + 1/2 H_2O$, und Calciumbenzoat, $(C_6H_5 . CO_2)_2Ca + 3 H_2O$ (glänzende Prismen oder Nadeln).

Ueber eine **Dihydrobenzoësäure,** $C_6H_5(H_2)CO_2H$, welche ammoniakalische Silberlösung reducirt, s. B. **23**, 2870; über eine **Hexahydrobenzoësäure** (Hexanaphtencarbonsäure), welche im Erdöl von Baku vorkommt, s. B. **23**, 867.

Ester, Anhydride, Amide etc. der Benzoësäure.

Die Ester, z. B. **Benzoësäuremethylester,** $C_6H_5 . CO_2(CH_3)$, S.-P. 199°, und **Benzoësäureäthylester,** $C_6H_5 . CO_2(C_2H_5)$, S.-P. 213°, werden nach S. 181 erhalten und sind angenehm gewürzig riechende, meist unzersetzt siedende Flüssigkeiten.

Sie entstehen auch durch Schütteln der Alkohole in wässeriger Lösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge (*Schotten; Baumann*). Sie dienen vielfach zur Erkennung und Bestimmung von Alkoholen.

Benzoylchlorid, $C_6H_5.CO.Cl$ (*Liebig* und *Wöhler*), aus der Säure durch Phosphorpentachlorid zu gewinnen, S.-P. 194°, ist das vollkommenste Analogon des Acetylchlorids, aber beständiger, indem es sich mit kaltem Wasser nur langsam (schnell mit heissem) verseift.

Benzoylcyanid, $C_6H_5.CO.CN$ (aus Benzoylchlorid und Cyanquecksilber), dient zur Synthese von Benzoylameisensäure (s. d.).

Benzoësäureanhydrid, $(C_6H_5.CO)_2O$ (*Gerhardt*), ist das vollkommene Analogon des Essigsäureanhydrids. Es bildet in Wasser unlösliche Prismen vom Sm.-P. 39°, siedet unzersetzt und hydratisirt sich beim Kochen mit Wasser.

Benzamid, $C_6H_5.CO.NH_2$, entspricht vollständig dem Acetamid und entsteht leicht aus Benzoylchlorid und Ammoniak oder Ammoncarbonat. Perlmutterglänzende Tafeln vom Sm.-P. 130°; siedet unzersetzt; ist in heissem Wasser leicht löslich.

In das Benzamid können wieder *Alkoholradicale* wie Phenyl- etc. -gruppen eintreten, in letzterem Falle unter Bildung von z. B.:

Benzanilid, $C_6H_5.CO.NHC_6H_5$ [Anilid (siehe S. 350) der Benzoësäure], welches man leicht aus Anilin und Benzoësäure darstellen kann. Weisse Blättchen, Sm.-P. 158°, destillirt unzersetzt.

Thiobenzamid, $C_6H_5—CS.NH_2$, entsteht durch Vereinigung von Benzonitril mit Schwefelwasserstoff sowie durch Erhitzen von Benzylamin, $C_6H_5—CH_2—NH_2$, mit Schwefel. Gelbe Nadeln.

Benzoylhydrazin, $C_6H_5—CO—NH—NH_2$, ist ein Material zur Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure, N_3H, indem es mit salpetriger Säure in

Benzoylazimid, $C_6H_5—CO—N\langle{N \atop N}$ (N=N), übergeht, welches beim Verseifen Benzoësäure und N_3H liefert. Darstellung: vgl. *Curtius*, B. **23**, 3023.

Ein amidartiger Abkömmling der Benzoësäure ist auch die

Hippursäure, $C_9H_9NO_3$, $= \begin{matrix} CH_2–NH–CO–C_6H_5 \\ \dot{C}O_2H \end{matrix}$, welche sich vom Glycocoll (als Ammoniakderivat) ableitet und z. B. durch Erhitzen von Benzoësäureanhydrid mit Glycocoll dargestellt werden kann (B. **17**, 1663). Sie ist im Pferdeharn und auch im Harn anderer Pflanzenfresser enthalten. Bei Einführung von Benzoësäure oder Toluol in den Organismus werden dieselben in Form von Hippursäure wieder abgeschieden. Rhombische Prismen, in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem. Zersetzt sich beim Erhitzen; bildet Salze, Ester, Nitroderivate etc.

Chlor-, Nitro-, Amido- und Sulfobenzoësäuren.

Der Wasserstoff der Benzoësäure ist durch Halogen ersetzbar, unter Bildung von z. B. $C_6H_4Cl.CO_2H$, **Chlorbenzoësäure**. Bei Bildung der Monosubstitutionsproducte nimmt das Halogen zum Carboxyl die *Meta*stellung ein. Salpetersäure nitrirt leicht (am besten als Salpeterschwefelsäure), wobei hauptsächlich **Meta-Nitrobenzoësäure** neben weniger o- und sehr wenig p-Säure entsteht.

Die durch Reduction entstehenden **Amidobenzoësäuren**, $C_6H_4<{NH_2 \atop CO_2H}$, sind gleichzeitig Basen und Säuren, und daher dem Glycocoll in ihrem chemischen Charakter ähnlich. Bezüglich ihrer Constitution siehe auch S. 317.

Mit salpetriger Säure liefern sie **Diazobenzoësäuren**, $C_6H_4<{N=N \atop CO_2}>$, welche den Diazobenzolsulfosäuren entsprechen.

Die *o-Amidobenzoësäure*, **Anthranilsäure**, wird auch durch Oxydation von Indigo gewonnen; sie bildet (im Gegensatz zur m- und p-Säure) ein inneres Anhydrid, das **Anthranil**, $C_6H_4<{CO \atop NH}>$.

Diamidobenzoësäuren, $C_6H_3(NH_2)_2(CO_2H)$, s. S. 322.

Die **Sulfobenzoësäuren**, $C_6H_4(SO_3H)(CO_2H)$, sind zweibasische Säuren. Ein Ammoniakderivat der o-Sulfobenzoësäure ist das „**Saccharin**“, $C_6H_4{SO_2 \atop CO}>NH$, ein mit dem Phtalimid vergleichbares Säureimid. Es bildet ein weisses krystallinisches Pulver, ist fast 300mal süsser als Rohrzucker, und wird daher als Zuckerersatz verwendet.

Benzonitril.

Benzonitril, $C_6H_5.CN$ (s. S. 404), ist ein nach Bittermandelöl riechendes, bei 191° siedendes Oel. Ist in geringer Menge im Steinkohlentheer enthalten. Darstellung: Aus Benzamid durch Phosphorpentachlorid (s. S. 190) oder durch Destilliren von Benzoësäure mit Sulfocyanammonium. Besitzt alle Eigenschaften eines Nitrils: vereinigt sich langsam mit nascirendem Wasserstoff (zu Benzylamin), leicht mit Halogenwasserstoff (zu Imidchlorid, S. 190), mit Aminen zu Amidinen (s. S. 192 und A. 192, 1), mit Hydroxylamin zu Amidoximen (S. 193) u. s. f.

Säuren $C_8H_8O_2$.

1. Die drei **Toluylsäuren**, $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$, sind aus den drei Xylolen darstellbar. *Paratoluylsäure* wird aus p-Toluidin dar-

gestellt, indem man es nach der *Sandmeyer*'schen Reaction in p-Cyantoluol umwandelt, und dies verseift (A. 258, 9). — Mit ihnen ist isomer die

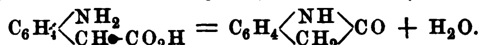
2. **Phenylessigsäure,** *α-Toluylsäure*, $C_6H_5 . CH_2 . CO_2H$ (*Cannizzaro* 1855). Entsteht synthetisch aus Benzylchlorid und Cyankalium, wobei zunächst **Benzylcyanid,** $C_6H_5 . CH_2 . CN$ (S.-P. 232⁰, s. S. 405), gebildet wird. Glänzende Blättchen, Sm.-P. 76⁰, S.-P. 262⁰.

Unterscheidet sich charakteristisch von ihren Isomeren durch das Verhalten bei der Oxydation (s. S. 410).

Sie ist sowohl im Benzolkern als auch in der Seitenkette substituirbar. In letzterem Falle entstehen z. B.:

Phenylchloressigsäure, $C_6H_5—CHCl—CO_2H$, und
Phenylamidoessigsäure, $C_6H_5—CH(NH_2)—CO_2H$,

Verbindungen, welche durchaus den Charakter der Monochloressigsäure und der Amidoessigsäure besitzen. Isomer mit der Phenylamidoessigsäure sind die drei **Amidophenylessigsäuren,** $C_6H_4(NH_2)—CH_2—CO_2H$, von denen die o-Säure wegen ihrer nahen Beziehung zur Indigogruppe interessant ist. Sie existirt nicht in freier Form, sondern geht bei der Abscheidung in ihr inneres Anhydrid, das Oxindol (S. 431), über:



$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\CH_2.CO_2H\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\CH_2\end{matrix}\right\rangle CO + H_2O.$$

Eine solche innere Anhydridbildung ist bei derartigen Ortho-Verbindungen (im Gegensatz zu den m- und p-Verbindungen) sehr häufig zu beobachten (siehe Indol). Sie kann im vorliegenden Falle der Theorie nach in zweierlei Weise erfolgen, indem entweder ein Wasserstoffatom des Amids mit OH, oder indem beide Amidwasserstoffatome mit O austreten. Diese beiden Fälle sind von *Baeyer* als *„Lactambildung“* und *„Lactimbildung“* unterschieden worden.

Das Oxindol ist ein Lactam, während das Isatin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\CO\end{matrix}\right\rangle C.OH$ (s. S. 430), ein Lactim der o-Amidophenylglyoxylsäure (S. 421) ist.

Sowohl ein Lactam wie ein Lactim enthalten leicht ersetzbaren Wasserstoff; derselbe befindet sich in ersterem Falle in der Imidgruppe, in letzterem im Hydroxyl.

Sind die durch Eintritt von Alkyl an Stelle dieses Wasserstoffatoms entstehenden Verbindungen sehr beständig, so ist in ihnen das Alkyl an Stickstoff gebunden, sie sind Derivate der Lactame; sind sie aber leicht verseifbar, so sind sie Aether der Lactime, ihr Alkyl ist an Sauerstoff gebunden.

Säuren $C_9H_{10}O_2$ (s. Tab. S. 408).

1. *Dimethylbenzoësäuren*, $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$ (Xylolcarbonsäuren). Sechs möglich, vier bekannt.

Mesitylensäure entsteht durch Oxydation des Mesitylens, **Xylylsäure** und **Paraxylylsäure** durch die des Pseudocumols. Mit ihnen sind isomer die

2. *Phenylpropionsäuren*, $C_6H_5-C_2H_4-CO_2H$. Können entweder α- oder β-Derivate der Propionsäure sein.

Die *β-Phenylpropionsäure*, **Hydrozimmtsäure**, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CO_2H$, entsteht aus Zimmtsäure durch Natriumamalgam, und bei der Fäulniss von Eiweissstoffen. Feine Nadeln. Sm.-P. 48°, S.-P. 280°.

Man kennt viele Substitutionsproducte etc., unter denen das **o-Nitrozimmtsäuredibromid**, $C_6H_4\langle^{NO_2}_{CHBr-CHBr-CO_2H}$, zum Indigo in naher Beziehung steht (s. S. 429). Derivate der Hydrozimmtsäure sind auch die **Phenyl-α-amidopropionsäure** (Phenylalanin), $C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-CO_2H$, und die **Phenyl-$\beta$-amidopropionsäure**, $C_6H_5-CH(NH_2)-CH_2-CO_2H$, welche beide synthetisch darstellbar sind und von denen die erstere bei der Fäulniss des Eiweisses, wie beim Keimen von z. B. Lupinus luteus entsteht.

Die isomere **o-Amidohydrozimmtsäure**, $C_6H_4\langle^{NH_2}_{C_2H_4-CO_2H}$, ist nicht beständig, sondern geht sofort in ihr „Lactam“ (S. 414), Hydrocarbostyril, C_9H_9ON, ein Chinolinderivat, über.

Die *α-Phenylpropionsäure*, **Hydratropasäure**, $C_6H_5-CH(CH_3)-CO_2H$, wird durch Wasserstoffzufuhr zur Atropasäure (s. f. S.) erhalten. Flüssig, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Säuren $C_{10}H_{12}O_2$.

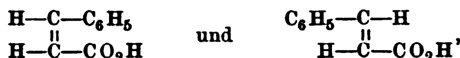
Cuminsäure, *p-Isopropylbenzoësäure*, $C_6H_4(C_3H_7)(CO_2H)$, wird aus dem Römisch-Kümmelöl durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten (jenes Oel enthält neben Cymol ihren Aldehyd, Cuminol s. S. 399). Aus Cymol entsteht sie durch Oxydation im thierischen Organismus. Hierbei wird die Propyl- in die Isopropylgruppe umgewandelt. Blättchen; Sm.-P. 116°, siedet unzersetzt; bildet mit Kalk destillirt Cumol.

Isomer: **Normalpropylbenzoësäure**. Siehe S. 337, Z. 21.

2. Einwerthige ungesättigte Säuren.

1. **Zimmtsäure**, $C_9H_8O_2$, $= C_6H_5-CH=CH-CO_2H$ (*Trommsdorff* 1780), findet sich im Peru- und Tolubalsam wie im Storax. Darstellung nach S. 407. Nadeln oder Prismen, in heissem Wasser leicht löslich. Sm.-P. 133°, S.-P. 300°. Wird beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und Essigsäure gespalten, und geht auch durch Oxydation in erstere über. Liefert Salze, Ester etc.; auch Additionsproducte, z. B. **Zimmtsäuredibromid**, $C_6H_5-CHBr-CHBr-CO_2H$; ferner vermögen in den Benzolkern wieder Cl, Br, NO_2, NH_2 etc. einzutreten.

Die Theorie deutet auf die Existenz zweier *stereoisomeren* Zimmtsäuren hin:



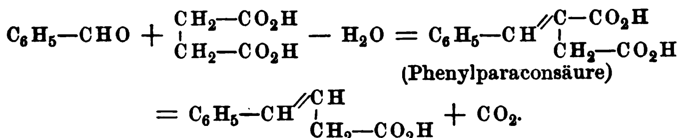
(vgl. S. 24 und bei Crotonsäure). Thatsächlich existirt eine „Isozimmtsäure" (aufgefunden im Roh-Cocaïn, s. d.), aber auch noch eine „Allozimmtsäure". Vgl. *Liebermann*, B. **23**, 141, 512, 2510; **24**, 1101.

o- und p-Nitrozimmtsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH{=}CH{-}CO_2H\end{matrix}$, entstehen durch Nitriren der Zimmtsäure. Die Ortho-Verbindung ist von Wichtigkeit wegen ihrer Beziehung zum Indigo (s. d.). Durch Reduction liefert sie **o-Amidozimmtsäure**, $C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\CH{=}CH{-}CO_2H\end{matrix}$ (gelbe, feine Nadeln), welche durch Abspaltung von Wasser sehr leicht in ihr Lactim Carbostyril (= α-Oxychinolin, s. d.) übergeht.

Das Radical der Zimmtsäure ($C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO$) heisst „*Cinnamyl*"; die Gruppe ($C_6H_5{-}CH{=}CH$) dagegen „*Cinnamenyl*".

2. **Atropasäure**, $C_9H_8O_2$, ist ein Spaltungsproduct des Atropins. Monokline Tafeln. Mit Wasserdämpfen destillirbar. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und α-Toluylsäure.

3. (γ)-**Phenylisocrotonsäure**, $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CO_2H$, entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit bernsteinsaurem Natron und Essigsäureanhydrid (nach *Perkin sen.*):



Interessant wegen ihres Uebergangs in α-Naphtol (s. d.).

4. **Phenylpropiolsäure**, $C_9H_6O_2$, $= C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}CO_2H$ (*Glaser* 1870), entsteht aus Zimmtsäureäthylester durch Addition von Brom, und Erhitzen des gebildeten Dibromids, $C_6H_5{-}CHBr{-}CHBr{-}CO_2C_2H_5$, mit alkoholischem Kali (so wie Aethylen durch Brom in Aethylenbromid und dies durch Kali in Acetylen verwandelt wird). Lange glänzende Nadeln, sublimirbar. Sm.-P. 136 bis 137°.

Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Kohlensäure und Phenylacetylen (S. 338). Reducirbar zu Hydrozimmtsäure.

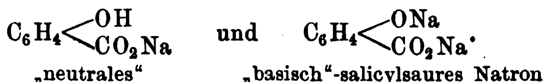
o-Nitrophenylpropiolsäure (*Baeyer*), $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\C{\equiv}C{-}CO_2H\end{matrix}$, wird analog aus o-Nitrozimmtsäureäthylester gewonnen (A. **212**, 140).

Wird technisch verwendet wegen ihrer Beziehung zum Indigo (siehe S. 430). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in o-Nitrophenylacetylen und Kohlensäure.

3. Zweiwerthige (gesättigte) Phenolsäuren.

Bildungsweisen s. S. 406; auch z. B. durch Oxydation der Homologen des Phenols und der Oxyaldehyde, welche Oxydation durch Schmelzen mit Alkalien bewirkt werden kann.

Die Phenolsäuren bilden sowohl als Carbonsäuren wie als Phenole Salze, so z. B. die Salicylsäure die zwei Arten von Salzen:



„neutrales" „basisch"-salicylsaures Natron

Ersteres Salz ist gegen Kohlensäure beständig, letzteres wird als Salz eines Phenols in wässeriger Lösung durch diese Säure zerlegt und in ersteres übergeführt. Gegen Natriumcarbonat verhalten sich also die zweiwerthigen Phenolsäuren wie einbasische Säuren. Ersetzt man die beiden Wasserstoffatome gegen Alkyl, so entstehen Verbindungen wie

$C_6H_4(OC_2H_5).CO_2(C_2H_5)$, welche durch Kochen mit Kali nur halbseitig verseift werden [z. B. zu $C_6H_4(OC_2H_5).CO_2H$]. Solche Aethersäuren zeigen ganz den Charakter einbasischer Säuren; ihr Alkoholradical wird erst durch Jodwasserstoff bei höherer Temperatur eliminirt (s. S. 383).

Die o-Oxysäuren ($CO_2H:OH = 1:2$) sind im Gegensatz zu ihren Isomeren mit Wasserdämpfen flüchtig, werden durch Eisenchlorid violett ober blau gefärbt und sind leicht in Chloroform löslich.

Die m-Oxysäuren sind beständiger wie die o- und p-Verbindungen; während die meisten der letzteren beim raschen Erhitzen oder durch concentrirte Salzsäure bei 220° in Kohlensäure und Phenole zerfallen, bleiben jene unverändert.

Die Phenolsäuren sind durch Halogen oder Salpetersäure weit leichter in Substitutionsproducte etc. überführbar, als die einwerthigen einbasischen Säuren (so wie die Phenole weit leichter angreifbar sind als die Benzolkohlenwasserstoffe).

Oxybenzoësäuren, $C_6H_4(OH)CO_2H$.

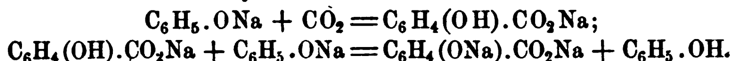
1. **Salicylsäure**, *o-Oxybenzoësäure* ($CO_2H:OH = 1:2$).

Entdeckt 1839 von *Piria*.

Vorkommen in den Blüthen von Spiraea Ulmaria, als Methylester im Wintergrünöl (S. 88) etc. *Entsteht* durch Oxydation

des Saligenins etc. (S. 400), beim Schmelzen von Cumarin, Indigo, o-Kresol etc. mit Kali; durch Diazotirung der o-Amidobenzoësäure u. s. f. Weiteres s. S. 405.

Darstellung. a) Man erhitzt Phenolnatrium in einem Strome von Kohlensäure auf 180 bis 220° (*Kolbe*, Ann. **113**, 125; **115**, 201 etc.). Dabei destillirt die Hälfte des Phenols über und es resultirt basisch salicylsaures Natron:



$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4(OH).CO_2Na;$$
$$C_6H_4(OH).CO_2Na + C_6H_5.ONa = C_6H_4(ONa).CO_2Na + C_6H_5.OH.$$

Verwendet man statt Phenolnatrium Phenolkalium, so entsteht bei niedriger Temperatur (150°) auch Salicylsäure, bei höherer Temperatur (220°) aber die isomere Para-Oxybenzoësäure. Analog zersetzt sich neutrales salicylsaures Kali, $C_6H_4(OH)CO_2K$, bei 220° in Phenol und basisch p-oxybenzoësaures Kali.

b) Man erhitzt Kohlensäure mit Phenolnatrium in geschlossenen Gefässen auf 130°, wobei neutrales salicylsaures Natron entsteht (*Schmitt*, B. **20**, R. 302). Zwischenproduct ist phenolkohlensaures Natron, $C_6H_5.O.CO.ONa$ (S. 383).

Farblose, vierseitige monokline Prismen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Sm.-P. 159°. Sublimirbar, aber bei raschem Erhitzen in Kohlensäure und Phenol zerfallend. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett. Wichtiges Antisepticum. Bildet zwei Reihen von Salzen (das basische **Kalksalz** ist in Wasser unlöslich); ferner zwei Arten von Derivaten: erstens als Säure Chloride, Ester etc., zweitens als Phenol Methyläther etc., z. B. Aethylsalicylsäure, $C_6H_4(O.C_2H_5)CO_2H$ (s. S. 383).

Salol, *Salicylsäure-phenyläther*, $C_6H_4(OH)—CO.O.C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Phosgen auf ein Gemisch von Salicylsäure und Phenol (B. **20**, R. 351). Weisse Krystalle. Wirkt antiseptisch. Mit anderen Phenolen entstehen analoge Salole. — Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Salols auf 300° entsteht unter Umlagerung das Natriumsalz der isomeren **Phenylsalicylsäure**, $C_6H_4{<}^{OC_6H_5}_{COONa}$ (B. **21**, 501).

2. **m-Oxybenzoësäure** resultirt aus m-Amidobenzoësäure durch Diazotirung. Mikroskopische Blättchen, in heissem Wasser leicht löslich; sublimirt unzersetzt. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung nicht.

3. **p-Oxybenzoësäure.** Monokline Prismen (+ 1 H_2O). Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung nicht. Ihr Methyläther, die

Anissäure, $C_6H_4(O.CH_3).CO_2H$, wird durch Behandeln von p-Oxybenzoësäure mit Methylalkohol, Kali und Jodmethyl, und Verseifung des zunächst gebildeten Dimethyläthers dargestellt. Entsteht auch durch Oxydation von Anisöl. Schöne rhombische Prismen. Ist

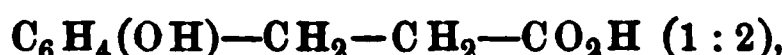
zufolge der Esterificirung des Phenolhydroxyls nicht den Phenolsäuren, sondern den einbasischen Säuren ähnlich, siedet z. B. unzersetzt. Uebergang in Anisol s. S. 383.

Säuren $C_8H_8O_3$.

p-Oxyphenylessigsäure, $C_6H_4(OH).CH_2.CO_2H$, ist im Harn enthalten und auch bei der Fäulniss von Eiweiss beobachtet worden. Flache Nadeln. Wird durch Eisenchlorid schmutziggrün gefärbt.

Säuren $C_9H_{10}O_3$.

1. **Hydro-ortho-cumarsäure,** *Melilotsäure,*



$$C_6H_4(OH)—CH_2—CH_2—CO_2H \ (1:2),$$

kommt in Melilotus officinalis vor und entsteht durch Reduction des Cumarins.

2. Die isomere **Hydro-para-cumarsäure** (1 : 4) entsteht bei der Fäulniss des Tyrosins (s. u.). Monokline Krystalle. Sm.-P. 128⁰.

Tyrosin, *Oxyphenylalanin,*



$$C_9H_{11}NO_3, = C_6H_4(OH)–CH_2–CH(NH_2)–CO_2H \ (1:4),$$

findet sich in altem Käse (τυρός), in der Pankreasdrüse, der kranken Leber, der Melasse etc., und entsteht aus Eiweiss, Horn etc. durch Kochen mit Schwefelsäure oder durch Pankreasverdauung oder Fäulniss. Feine seideglänzende Nadeln.

Synthese: A. **219**, 161. Giebt nach dem Sulfuriren und Neutralisiren mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

4. Alkoholsäuren und Ketonsäuren.

Die einbasischen aromatischen *Alkoholsäuren*, welche nach S. 402 gleichzeitig den Charakter von Säuren und wirklichen Alkoholen besitzen, enthalten das alkoholische Hydroxyl in der Seitenkette, wie schon daraus hervorgeht, dass es bei der Oxydation der Seitenkette mit eliminirt wird.

Sie nähern sich in ihrem Verhalten sehr den Alkoholsäuren der *Fettreihe*, als deren phenylirte etc. Derivate sie erscheinen; zugleich leiten sich von ihnen als Benzolderivaten wieder Nitroproducte etc. ab (wenn solche auch wegen der leichten Oxydirbarkeit der Alkoholsäuren oft nicht direct darstellbar sind). Von den Phenolsäuren unterscheiden sie sich durch eine grössere Löslichkeit in Wasser, Nichtflüchtigkeit und geringere Beständigkeit; als Alkohole können manche Wasser abspalten und ungesättigte Säuren bilden (die Phenolsäuren nie!), sich mit Bromwasser-

stoff etc. esterificiren unter Bildung von halogensubstituirten Säuren etc. Ferner sind sie durchaus einbasische Säuren.

Die Alkoholsäuren können primär, secundär oder tertiär sein (s. S. 215). Die tertiären vermögen zuweilen direct aus solchen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, welche ein tertiäres Wasserstoffatom ($\equiv CH$) enthalten, durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat zu entstehen.

Für die *Ketonsäuren* gilt ganz Entsprechendes. Als Ketone sind sie reducirbar zu Alkoholen, nämlich den obigen (secundären) Alkoholsäuren; ferner reagiren sie mit Hydroxylamin etc.

Natürlich sind auch mehrbasische Alkoholsäuren etc. denkbar; desgl. Phenolalkoholsäuren (gleichzeitig Phenol und Alkoholsäure) u. s. f.

---

1. **Mandelsäure,** *Phenylglycolsäure,* $C_6H_5{-}CH(OH){-}CO_2H$ (1835), entsteht aus Amygdalin beim Erhitzen mit Salzsäure, und synthetisch durch Verseifung des Benzaldehyd-cyanhydrins, $C_6H_5.CH(OH).CN$ (S. 398; s. a. S. 141). Glänzende Krystalle, Sm.-P. 133°; in Wasser ziemlich leicht löslich.

Existirt in mehreren optisch verschiedenen Modificationen (vergl. B. **16**, 1565 und 2721). Sie ist vergleichbar mit der Milchsäure, $CH_3{-}CH(OH){-}CO_2H$; wie diese liefert sie durch Oxydation Ameisensäure (daneben Benzoësäure); durch Reduction mit Jodwasserstoff entsteht Phenylessigsäure (wie Propionsäure aus Milchsäure).

Eine o-Amido-mandelsäure ist die **Hydrindinsäure,** $C_6H_4(NH_2){-}CH(OH){-}CO_2H$, deren Lactam das Dioxindol (S. 431) ist.

2. **o-Oxymethylbenzoësäure,** $C_6H_4\langle{}^{CH_2.OH}_{CO.OH}$ (isomer Mandelsäure), ist eine in freier Form unbeständige Säure, welche als Ortho-Verbindung leicht in ihr inneres Anhydrid, das **Phtalid,** $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$, übergeht. Letzteres ist ein δ-Lacton (s. S. 223); es entsteht durch Reduction der Phtalsäure. Nadeln oder Tafeln. Unzersetzt sublimirbar.

3. **Tropasäure,** $C_9H_{10}O_3$, $= C_6H_5{-}CH\langle{}^{CH_2.OH}_{CO_2H}$, wird neben Tropin aus Atropin (s. d.) durch Kochen mit Barytwasser erhalten (feine Prismen) und geht beim Erwärmen mit Tropin und Salzsäure wieder in Atropin über. Sie ist eine α-Phenyl-β-Oxypropionsäure, und existirt in mehreren optisch verschiedenen (d-, l-, i-) Modificationen, die auch im Schmelzpunkt etwas differiren.

Von den *Phenyl-α-oxypropionsäuren* heisst die α-Verbindung, $CH_3{-}C(OH)(C_6H_5){-}CO_2H$, **Atrolactinsäure** (darstellbar aus Atropasäure), die β-Säure, $C_6H_5{-}CH_2{-}CH(OH){-}CO_2H$, kurzweg „**Phenylmilchsäure**". Letztere steht zur Zimmtsäure in gleicher Beziehung wie die Milchsäure zur Acrylsäure.

4. **Benzoylameisensäure,** *Phenylglyoxylsäure,* $C_6H_5{-}CO{-}CO_2H$, entsteht synthetisch aus Benzoylcyanid,

$C_6H_5.CO.CN$ (S. 412), durch Verseifung mit kalter, rauchender Salzsäure (*Claisen* 1877), und auch aus Mandelsäure oder Acetophenon durch vorsichtige Oxydation. Allmälig erstarrendes, nicht unzersetzt destillirendes Oel. Reagirt ähnlich dem Isatin mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure. Zeigt die normalen Reactionen der Ketonsäuren.

Die **o-Nitrobenzoylameisensäure**, $C_6H_4(NO_2)—CO—CO_2H$ (aus o-Nitrobenzoylcyanid dargestellt), liefert bei der Reduction die **o-Amidobenzoylameisensäure**, *Isatinsäure*, $C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{CO—CO_2H}$ (weisses Pulver), welche beim Erwärmen ihrer Lösung in das innere Anhydrid (Lactim) Isatin, $C_6H_4\langle{}^{N\searrow}_{CO—C.(OH)}$ (s. d. u. S. 414), übergeht

5. **Benzoylessigsäure**, $C_6H_5—CO—CH_2—CO_2H$ (*Baeyer*), ist ein vollständiges Analogon der Acetessigsäure und wie diese in der verschiedensten Art zu Synthesen verwendbar. Man erhält sie in Form des (in kalter Natronlauge löslichen) Aethylesters durch Auflösen von Phenylpropiolsäureäthylester in concentrirter Schwefelsäure und Eingiessen der Lösung in Wasser (B. **16**, 2128), ferner durch Einwirkung von Essigäther auf Benzoësäureäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat (*Claisen-Lowman*, B. **20**, 651). Krystallinisch, Sm-P. 85 bis 90°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schön violett gefärbt. Geht leicht unter Kohlensäure-Abspaltung in Acetophenon, $C_6H_5—CO—CH_3$, über.

5. Drei- und mehrwerthige einbasische Phenolsäuren.

Dioxybenzoësäuren, $C_6H_3(OH)_2CO_2H$.

Es sind sechs Dioxybenzoësäuren möglich und bekannt. Eine derselben leitet sich vom Hydrochinon, zwei vom Brenzcatechin, drei vom Resorcin ab; man nennt sie entsprechend *Hydrochinoncarbonsäure*, *Brenzcatechincarbonsäuren* (v und a) und *Resorcylsäuren* (α, β, γ).

1. **Protocatechusäure**, ($CO_2H:OH:OH = 1:3:4$), wird aus verschiedenen Harzen (Catechu-, Benzoëharz, Kino) durch schmelzendes Alkali gewonnen. Synthetisch erhält man sie z. B. aus Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat (neben der Säure 1 : 2 : 3). Glänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln oder Blättchen, deren Lösung durch Eisenchlorid grün, dann auf Zugabe von sehr wenig Soda blau, dann roth gefärbt wird. Besitzt, wie Brenzcatechin, reducirende Eigenschaften.

Ihr Monomethyläther ist die durch Oxydation des Vanillins (S. 400) entstehende **Vanillinsäure**, $C_6H_3(\overset{1}{C}O_2H)(O.\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{O}H)$.

Ihr Dimethyläther ist die **Veratrumsäure,** $C_6H_3(CO_2H)(OCH_3)_2$, des Sabadillsamens (Veratrum Sabadilla); ihr Methylenäther die **Piperonylsäure,** $C_6H_3(CO_2H){<}^{O}_{O}{>}CH_2$, welche u. A. durch Oxydation der Piperinsäure (S. 424) sich bildet.

2. **Hydrochinoncarbonsäure** (1:2:5) entsteht aus Hydrochinon und Kaliumbicarbonat. Glänzende Nadeln. Sm.-P. 200°. Ist oxydirbar zu **Chinoncarbonsäure,** $C_6H_3(O_2)CO_2H$.

3. Homolog ist die **Orsellinsäure,** $C_8H_8O_4$, gleich $C_6H_2(CH_3)(OH)_2(CO_2H)$, welche in verschiedenen Flechten enthalten ist und deren Erythritäther, das Erythrin (S. 209), gleichfalls in Flechten (Roccella) vorkommt.

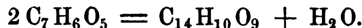
Die Orsellinsäure ist der Typus einer Reihe analoger Säuren, der sogenannten Flechtensäuren.

Trioxybenzoësäuren.

Gallussäure, $C_7H_6O_5$, $= C_6H_2(OH)_3(CO_2H)$ [$CO_2H:(OH)_3$ = 1:3:4:5], findet sich in den Galläpfeln, im Thee und manchen anderen Pflanzen, ferner als Glucosid in einigen Gerbsäuren. Entsteht aus dem Tannin durch Kochen mit verdünnten Säuren, oder beim Schimmeln seiner Lösung, und ist auch verschiedentlich synthetisch dargestellt worden. Feine, seideglänzende Nadeln (+ 1 H_2O), in heissem Wasser sehr leicht löslich, desgleichen in Alkohol und Aether. Schmeckt schwach säuerlich zusammenziehend. Liefert beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung Pyrogallol; reducirt Gold- und Silbersalze; giebt mit Eisenchlorid einen blauschwarzen Niederschlag. Ist wie Pyrogallussäure in alkalischer Lösung an der Luft sehr leicht unter Braunfärbung oxydirbar.

Isomer ist die **Pyrogallolcarbonsäure** (1:2:3:4).

Tannin, *Gallusgerbsäure,* $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$, ist eine farblose, amorphe, glänzende Masse, in Wasser leicht, aber nur wenig in Alkohol und fast nicht in Aether löslich. Es ist der Hauptbestandtheil der Galläpfel, und auch im Sumach (Rhus coriaria), im Thee etc. enthalten. Geht beim Kochen mit verdünnten Säuren in Gallussäure über und ist umgekehrt aus letzterer z. B. durch Phosphoroxychlorid unter Wasserabspaltung erhalten worden:



$$2C_7H_6O_5 = C_{14}H_{10}O_9 + H_2O.$$

Es ist also ein Anhydrid der Gallussäure und heisst daher auch *Digallussäure.*

Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Das Tannin hat Verwandtschaft zur thierischen Haut und zum Leim und wird durch diese Körper seinen Lösungen entzogen, wobei die Haut in Leder verwandelt wird („Gerbsäure").

Das **Quecksilbersalz** wird als Quecksilberpräparat innerlich verwendet.

Dem Tannin sind als Gerbstoffe eine Menge anderer Gerbsäuren: **Kinogerbsäure**, **Catechugerbsäure** (Mimosa catechu), **Moringagerbsäure** (Morus tinctoria), **Kaffeegerbsäure**, **Eichengerbsäure** (Eichenrinde), **Chinagerbsäure** (Chinarinde) etc. analog. Die meisten derselben sind von complicirterer Zusammensetzung, indem sie Aether von Gerbsäuren (Verwandten des Tannins) mit Glucosen („*Glucoside*") sind (s. d.) und demgemäss beim Kochen mit verdünnten Säuren in z. B. Traubenzucker und Gallussäure zerfallen. Sie sind durch grosse Löslichkeit in Wasser, herben, adstringirenden Geschmack, Eintritt tintenartiger Färbungen mit Eisenchlorid oder Eisenvitriol, und Verwandtschaft zur thierischen Haut, sowie Fällbarkeit durch Bleizuckerlösung charakterisirt.

Tetraoxybenzoësäuren.

Die **Chinasäure**, $C_7H_{12}O_6$, der Chinarinde, Kaffeebohnen etc. ist eine *Hexahydrotetraoxybenzoësäure*, $C_6H.H_6.(OH)_4CO_2H$. Weisse Prismen.

6. Ungesättigte einbasische Phenolsäuren.

Oxyzimmtsäuren.

Cumarsäuren, $C_6H_4(OH)-CH=CH-CO_2H$.

Die **Ortho-Cumarsäure** ist im Steinklee (Melilotus officinalis) vorhanden und aus o-Amidozimmtsäure durch Diazotirung, sowie aus Salicylaldehyd nach der *Perkin*'schen Reaction (S. 407) darstellbar. Aus ihrem inneren Anhydrid, dem Cumarin, entsteht sie durch Lösen in concentrirter Kalilauge (als Kaliumsalz). Lange Nadeln, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich; schmilzt unter Zersetzung. Die alkalische Lösung ist gelb gefärbt und fluorescirt grün.

Das **Cumarin**, $C_6H_4\begin{cases}O-CO\\CH=CH\end{cases}$, ist das aromatische Princip des Waldmeisters (Asperula odorata) und kommt auch sonst in der Natur vor, z. B. in den Tonkabohnen. Entsteht aus der o-Cumarsäure durch Wasserabspaltung, z. B. mittelst Essigsäureanhydrid. Bildung aus Phenol durch Aepfelsäure etc. s. S. 407.

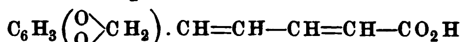
Glänzende Prismen. Sm.-P. 67°, S.-P. 290°. In Alkohol und Aether wie in heissem Wasser leicht löslich.

Isomerien in der Cumarsäurereihe: *Fittig*, A. **216**, 119, 170.

Dioxyzimmtsäuren.

Hierhin gehört die **Kaffeesäure,** $C_6H_3\overset{3,4}{(OH)_2}—(CH=\overset{1}{C}H—CO_2H)$, $= C_9H_8O_4$ (aus Kaffeegerbsäure, gelbliche Prismen), deren Monomethyläther die **Ferulasäure** ist (aus asa foetida); ferner die isomere **Umbellsäure,** gleich p-Oxy-o-Cumarsäure, welche leicht in ein dem Cumarin entsprechendes Anhydrid, das **Umbelliferon** (in Daphne-Arten), übergeht.

Verwandt ist die **Piperinsäure:**



$$C_6H_3\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!\!>CH_2\right).CH=CH—CH=CH—CO_2H$$

(lange Nadeln), ein Spaltungsproduct des Piperins (s. d.).

Trioxyzimmtsäuren.

Dioxycumarine sind das **Aesculetin,** $C_6H_2(OH)_2\!<\!\begin{smallmatrix}O & —CO\\ CH=&\dot{C}H\end{smallmatrix}$, und das isomere **Daphnetin,** deren Glucoside (Aesculin und Daphnin) in der Rosskastanie, resp. in Daphne-Arten sich finden. Sie sind wie die Dioxyzimmtsäuren synthetisch zugänglich (s. B. **16**, 2119; **17**, 2187).

B. Zweibasische Säuren.

Die zweibasischen Säuren nehmen in der aromatischen Reihe genau dieselbe Stellung ein wie die zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ in der Fettreihe. Sie bilden also je zwei Arten von Derivaten (Estern, Chloriden, Amiden etc.).

Die beiden Carboxylgruppen, welche sie der Theorie nach enthalten, können entweder beide im Kern, oder beide in der (den) Seitenkette(n), oder auf diese vertheilt vorhanden sein.

Natürlich können auch wieder zweibasische Phenolsäuren etc. existiren.

Benzoldicarbonsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$.

1. **Phtalsäure,** $C_6H_4(CO_2H)_2$ (1 : 2) (1836 *Laurent*), entsteht durch Oxydation aller o-Biderivate des Benzols, welche zwei Kohlenstoffseitenketten enthalten, mittelst Salpetersäure oder Kaliumpermanganat (nicht Chromsäure, s. S. 333); ferner besonders durch Oxydation von Naphtalin mit Salpetersäure; auch von Anthracenderivaten.

Zur technischen Darstellung wird das Naphtalin zunächst in ein Tetrachloradditionsproduct, $C_{10}H_8Cl_4$, übergeführt, dann dies oxydirt.

Kurze Prismen oder Blättchen, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, Sm.-P. 213°. Geht beim Erhitzen über

den Schmelzpunkt in ihr Anhydrid über (s. u.). Verliert beim Erhitzen mit wenig Kalk ein, mit viel Kalk zwei Molecüle Kohlensäure unter Bildung von Benzoësäure resp. Benzol. Wird durch Chromsäure völlig verbrannt. Vermag mit Natriumamalgam Di-, dann Tetra-, schliesslich Hexahydrophtalsäuren (s. u.) zu bilden. — Ihr Baryumsalz, $C_6H_4(CO_2)_2Ba$, ist in Wasser schwer löslich.

Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O$, bildet prächtige, lange, sehr sublimationsfähige Prismen. Sm.-P. 128°, S.-P. 284°. Dient zur Darstellung von Eosinfarbstoffen (siehe Fluoresceïn).

Das Chlorid, **Phtalylchlorid**, welches durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht, scheint eigenthümlicher Weise nicht die Constitution $C_6H_4(COCl)_2$, sondern $C_6H_4{<}^{CCl_2}_{CO}{>}O$, zu besitzen, indem es z. B. mit Benzol und Aluminiumchlorid Phtalophenon, $C_6H_4{<}^{C(C_6H_5)_2}_{CO}{>}O$ (s. d.), liefert. Mit Natriumamalgam bildet es Phtalid.

2. **Isophtalsäure** (1:3) wird aus Metaxylol dargestellt. Sie krystallisirt aus heissem Wasser, in dem sie schwer löslich ist, in feinen langen Nadeln, sublimirt ohne Anhydridbildung, und wird durch nascirenden Wasserstoff zu **Tetrahydroisophtalsäure** reducirt. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

3. **Terephtalsäure** (1:4) entsteht durch Oxydation des p-Xylols, Cymols etc. und zumal des Terpentinöls oder Kümmelöls. Zu ihrer Darstellung oxydirt man die p-Toluylsäure mit Kaliumpermanganat (A. 258, 9). Sie bildet ein in Alkohol und Wasser fast unlösliches Pulver und sublimirt unzersetzt. Das Baryumsalz ist schwer löslich.

Hydrirte Phtalsäuren.

Sowohl von der Terephtalsäure, wie von der gewöhnlichen Phtalsäure leiten sich ganze Reihen hydrirter Säuren ab. Bekannt sind bis jetzt eine **Dihydrophtalsäure**, vier **Tetrahydro-** und eine **Hexahydrophtalsäure** (die letztere in zwei stereoisomeren Modificationen); ferner vier **Dihydro-**, zwei **Tetra-** und eine **Hexahydroterephtalsäure**, von welchen wieder die Hexahydrosäure wie je eine der Tetra- und Dihydroterephtalsäuren in zwei stereoisomeren Modificationen existiren, deren eine der Fumarsäure, deren andere der Maleïnsäure entspricht und die man daher als *fumaroide* und *maleïnoide* Modificationen bezeichnet.

Ad. Baeyer (A. **245**, 103; **251**, 257; **258**, 1, 145) hat die Constitution dieser Verbindungen eingehend untersucht, und den Ort der vorhandenen doppelten Bindungen nachgewiesen. Dabei wurden hauptsächlich folgende aus der Fettreihe abgeleitete Erfahrungsgrundsätze benutzt: 1) Wirkt Brom auf eine Carbonsäure substituirend, so tritt es in die α-Stellung zum Carboxyl (d. i. im Benzolkern an das gleiche Kohlenstoffatom, welches das Carboxyl bindet). 2) Stehen zwei Bromatome an einem hydrirten Benzolkern zu einander in Orthostellung, so werden sie bei Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig ohne Ersatz eliminirt; stehen sie aber in Parastellung, so werden sie gegen Wasserstoff ersetzt.

Die *totalhydrirten* Säuren zeigen grosse Verschiedenheiten von den nur partiell hydrirten. So gleicht die Hexahydroterephtalsäure ganz einer *gesättigten* Säure der Fettreihe; kaltes Kaliumpermanganat greift nicht an, und Brom wirkt in der Wärme substituirend.

Hingegen verhalten sich die *partiell hydrirten* Säuren ganz wie *ungesättigte Säuren der Fettreihe mit offener Kette.* Sie werden von kaltem Kaliumpermanganat sehr leicht oxydirt und addiren leicht Brom oder Bromwasserstoff, bis die Sättigungsstufe des Hexamethylenringes erreicht ist. Man nimmt daher in ihnen doppelte Bindungen gleicher Art wie im Aethylen an und schliesst die Existenz von Parabindungen aus.

Die letztgenannten Säuren zeigen unter sich sehr interessante Uebergänge. So geht die Δ 2,5-Dihydroterephtalsäure (Bezeichnungsweise siehe S. 325) beim Kochen mit Wasser in die Δ 1,5-Säure, diese durch Kochen mit Natronlauge in die stabile Δ 1,4-Dihydroterephtalsäure über. Die vierte Dihydrosäure ist die Δ 1,3-Säure (s. u.). Sowohl die Δ 1,5- wie die Δ 1,3-Dihydroterephtalsäure geben durch Reduction mit Natriumamalgam die Δ 2-Tetrahydrosäure (in zwei stereoisomeren Formen). Letztere geht beim Kochen mit Natronlauge in die isomere Δ 1-Tetrahydrosäure über, und liefert durch Addition von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff die Δ 1, 3-Dihydroterephtalsäure.

Aehnliche Beziehungen zeigen die hydrirten Phtalsäuren, welche ausserdem meist zur Anhydridbildung befähigt sind (nicht die Dihydrophtalsäure!).

Von den Phtalsäuren leiten sich natürlich wieder Substitutionsproducte, z. B. **Di- und Tetra-chlor- und -bromphtalsäuren** (verwendet in der Eosinindustrie), Nitro-, Amido- und Oxyphtalsäuren, Sulfophtalsäuren etc. ab.

Homolog sind die

Homophtalsäuren, $C_6H_4\langle{}^{CH_2-CO_2H}_{CO_2H}$, ferner die

o-Hydrozimmtcarbonsäure, $C_6H_4\langle{}^{CH_2-CH_2-CO_2H}_{CO_2H}$, welche durch Oxydation des Tetrahydronaphtalins entsteht, und welcher eine

o-Zimmtcarbonsäure, $C_6H_4(CO_2H)(CH{=}CH-CO_2H)$, entspricht.

Oxyphtalsäuren.

1. Die sechs **Oxyphtalsäuren,** $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$, haben theoretisches Interesse (s. S. 322).

2. **Dioxyterephtalsäure,** *Hydrochinon-p-dicarbonsäure*, $C_8H_6O_6$, $= C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$, entsteht als Aethylester aus dem Succinylbernsteinsäureester (s. u.) durch Einwirkung von Brom, und aus Dibromacetessigester durch Natriumäthylat. Die freie Säure giebt beim Destilliren Hydrochinon und Kohlensäure, und wird durch nascirenden Wasserstoff in Succinylbernsteinsäure übergeführt.

Succinylbernsteinsäure, *p-Dioxydihydro-terephtalsäure*, $C_6H_2.(H_2).(OH)_2(CO_2H)_2$, entsteht als Aethylester durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureäthylester (s. S. 328). Constitution: B. **22**, 2168; **23**, 1272; s. a. A. **211**, 322. Der **Aethylester** bildet trikline Prismen vom Sm.-P. 126°. Er löst sich in Alkohol zu einer hellblau fluorescirenden Flüssigkeit, die durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt wird. Er enthält zwei vertretbare Wasserstoffatome. Die freie Säure geht durch Kohlensäureverlust in Chinontetrahydrür, S. 393, über.

Ueber vermeintliche Tautomerie und Desmotropie von Succinylbernsteinsäure und Derivaten derselben vgl. B. **20**, 2801; **22**, 2168; A. **258**, 261.

3. Ein Dimethyläther der isomeren Brenzcatechin-o-dicarbonsäure ist die **Hemipinsäure**; ihr Halbaldehyd die **Opiansäure,** die zugehörige Alkoholsäure die **Meconinsäure,** $C_6H_2(O.CH_3)_2(CO_2H)(CH_2.OH)$, — alle aus Narcotin darstellbar und mit der Protocatechusäure nahe verwandt. Zur Constitution der Opiansäure vergl. übrigens B. **19**, 2275.

C. Drei- bis sechsbasische Säuren.

Benzoltricarbonsäuren, $C_6H_3(CO_2H)_3$.

1. **Trimesinsäure** (1 : 3 : 5). Aus Mesitylen.
2. **Trimellithsäure** (1 : 2 : 4). Aus Colophonium.
3. **Hemimellithsäure** (1 : 2 : 3).

Ein Derivat der Trimesinsäure ist die

Phloroglucintricarbonsäure, *Triketohexamethylentricarbonsäure*, $C_6H_3O_3(CO_2H)_3$. Ihr **Triäthylester** entsteht durch Erhitzen von Natriummalonsäureester, $CHNa(CO_2C_2H_5)_2$ (*Baeyer*, B. **18**, 3454). Die daraus durch Verseifung dargestellte freie Säure giebt bei der Abspaltung der Carboxyle Phloroglucin (S. 391).

Benzoltetracarbonsäuren, $C_6H_2(CO_2H)_4$.

1. **Pyromellithsäure,** 2. **Prehnitsäure,** 3. **Mellophansäure.** Diese drei Säuren sind aus Mellithsäure oder Hydroderivaten derselben durch partielle Abspaltung von Kohlensäure dargestellt worden.

4. **Hydrochinon-** und **Chinontetracarbonsäure** s. B. **19**, 516.

Benzolpentacarbonsäure, $C_6H(CO_2H)_5$.

Nur eine Modification ist möglich und bekannt.

• *Benzolhexacarbonsäure*, $C_6(CO_2H)_6$.

Mellithsäure, $C_{12}H_6O_{12}$. Vorkommen als Aluminiumsalz, $C_{12}(Al_2)O_{12} + 18H_2O$ (*Honigstein*, gelbe Octaëder), in Braunkohlenlagern. Entsteht durch Oxydation von Holzkohle oder Graphit mit Kaliumpermanganat. Seideglänzende, feine Nadeln von grosser Beständigkeit.

Kann weder chlorirt, noch nitrirt, noch sulfurirt werden, geht hingegen leicht durch Natriumamalgam in **Hydromellithsäure**, $C_{12}H_{12}O_{12}$, über, und liefert beim Destilliren mit Kalk Benzol.

XXVI. Indigogruppe (Indolgruppe).

(Vergl. die Zusammenstellung der unten citirten Untersuchungen *Baeyer's* in *R. Meyer*, Theerfarbstoffe, Vieweg.)

Indigo, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, ist ein seit Jahrtausenden bekannter blauer, aus der Indigopflanze (Indigofera tinctoria) und aus Färberwaid (Isatis tinctoria) gewonnener, zumal für Wollfärberei werthvoller Farbstoff. Neben Indigblau (Indigotin) sind im käuflichen Indigo noch Indigo-leim, -braun, -roth enthalten, welche durch Lösungsmittel extrahirt werden können. In der Indigopflanze ist der Farbstoff nicht fertig gebildet, sondern als Glucosid, „**Indican**", enthalten, aus dem er durch verdünnte Säuren, oder unter dem Einfluss der Luft bei Gegenwart von Wasser abgespalten wird.

Indigo bildet ein dunkelblaues, kupferfarbig schimmerndes Pulver, und sublimirt in kupferrothen Prismen. Er ist in den meisten Lösungsmitteln, auch Alkalien und verdünnten Säuren, unlöslich, in heissem Anilin oder Paraffin (blau resp. roth) löslich und daraus krystallisirbar. Dampf dunkelroth. Die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ist durch Dampfdichtebestimmung bestätigt worden. Wird durch Reductionsmittel, zumal durch Eisenvitriol und Alkali oder Kalk, oder Traubenzucker und Natronlauge zu **Indigweiss**, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, reducirt, einem weissen krystallinischen, in Alkohol und Aether löslichen Pulver, welches sich in Alkalien (wie ein Phenol) löst und in dieser Lösung sich energisch durch den

Sauerstoff der Luft oxydirt (Indigoküpe) unter Abscheidung blauer Häute von Indigo.

Concentrirte oder rauchende Schwefelsäure löst Indigo in der Wärme zu **Indigomono- und -disulfosäure,** deren erstere (Phönicinsulfosäure) in Wasser schwer, deren letztere leicht löslich ist und als Natriumsalz das Indigocarmin des Handels bildet.

Salpetersäure oxydirt zu Isatin, Destillation mit Kali giebt Anilin, Erhitzen mit Braunstein und Kalilauge bildet Anthranilsäure (S. 413).

Synthetisch entsteht Indigo (*Baeyer* und seine Schüler B. **14**, 1741; **15**, 775, 2093, 2856; **16**, 1704 und 2188 etc.):

1. Aus Isatinchlorid (s. d.).

2. Aus o-Nitrophenylpropiolsäure durch Erwärmen mit z. B. Traubenzucker in alkalischer Lösung:



$$2\,C_6H_4(NO_2)C:C.CO_2H + 4H = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

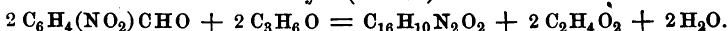
3. Durch Behandeln von o-Dinitrodiphenyldiacetylen,



$$C_6H_4(NO_2)—C≡C—C≡C—C_6H_4(NO_2)$$

(s. d.), mit Schwefelsäure, und darauf folgende Reduction.

4. Durch Einwirkung verdünnten Alkalis auf eine Lösung von o-Nitrobenzaldehyd (S. 398) in Aceton:



$$2\,C_6H_4(NO_2)CHO + 2\,C_3H_6O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,C_2H_4O_2 + 2\,H_2O.$$

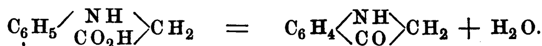
Zwischenproduct dieser Reaction ist das „o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon", $C_6H_4(NO_2)—CH(OH)—CH_2—CO—CH_3$.

5. Aus Indoxylsäure und Indoxyl (s. u.) durch Oxydation, etc.

6. Synthese nach *Flimm* (B. **23**, 57): Monobromacetanilid, $C_6H_4Br—NH.C_2H_3O$, wird mit Aetzkali verschmolzen.

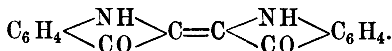
7. Synthese nach *Heumann* (B. **23**, 3043): Man erhitzt Phenylglycin, $C_6H_5—NH—CH_2—CO_2H$ (aus Anilin und Monochloressigsäure) oder dessen Carbonsäure (analog aus Anthranilsäure) mit Aetzalkali, löst die Schmelze in Wasser und oxydirt die entstandene Leukoverbindung an der Luft.

Vielleicht entsteht hier zunächst intermediär (Pseudo-)Indoxyl:



$$C_6H_5\diagup{}^{NH}_{CO_2H}\rangle CH_2 = C_6H_4\langle{}^{NH}_{CO}\rangle CH_2 + H_2O.$$

Die *Constitution* des Indigos ist sehr wahrscheinlich:



$$C_6H_4<{}^{NH}_{CO}>C=C<{}^{NH}_{CO}>C_6H_4.$$

Isomere des Indigos sind Indigroth (im käuflichen Indigo), Indirubin (= Indigopurpurin) und Indin (synthetisch).

Von *substituirten* Indigoarten sind dargestellt: Dichlor-, Dibrom-, Tetrachlor-, Diäthyl-, Tolyl- und Xylyl-indigo etc.; ferner Indigodicarbonsäure (s. z. B. B. 12, 458).

Derivate des Indigos:

$C_8H_5NO_2$	Isatin (s. u.)	$C_6H_4\langle{N \atop CO}\rangle C(OH)$
$C_8H_7NO_2$	Dioxindol (S. 431) . . .	$C_6H_4\langle{NH \atop CH(OH)}\rangle CO$
C_8H_7NO	Oxindol (S. 431)	$C_6H_4\langle{NH \atop CH_2}\rangle CO$
	Indoxyl	$C_6H_4\langle{NH \atop C(OH)}\rangle CH$
C_8H_7N	Indol (S. 432)	$C_6H_4\langle{NH \atop CH}\rangle CH$
$C_8H_6N(CO_2H)$	Indolcarbonsäure (z. B. β-)	$C_6H_4\langle{NH \atop C(CO_2H)}\rangle CH$
$C_8H_6(CH_3)N$	Skatol . . . . u. Isom.	$C_6H_4\langle{NH \atop C(CH_3)}\rangle CH$

1. **Isatin**, $C_6H_4\langle{N \atop CO}\rangle C(OH)$, ist durch Oxydation von Indigo mit Salpetersäure (*Erdmann* und *Laurent* 1841, s. a. B. 17, 976) leicht darstellbar, und entsteht auch durch Oxydation des Dioxindols, Oxindols (indirect) und Indoxyls (*Baeyer*); ferner aus o-Nitrophenylpropiolsäure durch Kochen mit Alkalien. Gelbrothe monokline Prismen, in kaltem Wasser wenig, in heissem wie in Alkohol leichter, mit braunrother Farbe löslich. In Kalilauge löst es sich anfangs violett unter Bildung von $C_8H_4NO.OK$, welches aber schon beim Erwärmen in isatinsaures Kali, $C_6H_4(NH_2)$–CO–COOK (s. S. 421), übergeht. Isatin ist das Lactim (S. 414) der Isatinsäure (vgl. aber zu Gunsten der Lactamformel: B. 23, 253).

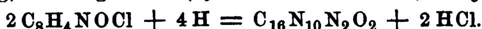
Synthese aus o-Nitrobenzoylameisensäure s. S. 421. Thiophenreaction: s. S. 308. Man kennt **Chlor-, Brom-, Nitroisatin**; als Keton bildet Isatin mit Ammoniak, durch Austausch von O gegen NH, **Imesatin**, $C_8H_5NO(NH)''$; mit Hydroxylamin **Isatoxim**, $C_6H_4\langle{N \atop C(:N.OH)}\rangle C.OH$ (gelbe Nadeln), welches auch aus Oxindol durch salpetrige Säure entsteht. Ein Homologes, **Methylisatin**, kann aus p-Toluidin + Dichloressigsäure erhalten werden, wobei zunächst ein Tolylderivat des **Methyl-Imesatins** entsteht (B. 18, 190). Durch Oxydation des Isatins mit

Chromsäure entsteht die **Isatosäure**, $C_8H_5NO_3$, gleich Anthranilcarbonsäure, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \dot{N}-CO_2H\end{matrix}\right.$ (s. S. 413).

Isatin vermag einen Methyläther, **Methylisatin**, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\ CO\end{matrix}\right\rangle C.O.CH_3$, zu bilden [blutrothe Krystalle, entsteht aus Isatinsilber (rothes Pulver) und Jodmethyl]; dasselbe löst sich in Alkali zu Isatinsäure und Methylalkohol (Aufhebung der Lactimbildung und Verseifung des gebildeten Methylesters). Hieraus folgt die obige Constitutionsformel des Isatins.

Eine isomere Verbindung, **Methyl-pseudoisatin**, leitet sich von einem für sich unbekannten Isomeren des Isatins, dem Pseudoisatin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\ CO\end{matrix}\right\rangle CO$, dem Lactam der Amidobenzoylameisensäure, ab; dieselbe entsteht z. B. aus Methylindol (s. u.) durch Natriumhypobromit und Kochen mit alkoholischem Kali. Da sie sich in Alkali sofort löst zu **Methylisatinsäure**, $C_6H_4(NH.CH_3)-CO-CO_2H$, so hat sie die Constitution $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)\\ CO\end{matrix}\right\rangle CO$ (B. 17, 559).

Isatinchlorid, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\ CO\end{matrix}\right\rangle C.Cl$. Aus Isatin und Phosphorpentachlorid. Braune Nadeln, in Alkohol und Aether mit blauer Farbe löslich. Geht durch Behandlung mit Jodwasserstoff, oder Zinkstaub und Eisessig, in Indigo über (Synthese des letzteren, *Baeyer*):



$$2\,C_8H_4NOCl + 4\,H = C_{16}N_{10}N_2O_2 + 2\,HCl.$$

2. **Dioxindol**, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\ CH(OH)\end{matrix}\right\rangle CO$, ist das innere Anhydrid der für sich unbeständigen o-Amidomandelsäure (s. S. 420). Wird durch Reduction von Isatin mit Zinkstaub und Salzsäure erhalten. Leicht lösliche, farblose Prismen, Sm.-P. 180°, leicht oxydirbar zu Isatin. Hat basische und saure Eigenschaften.

3. **Oxindol**, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\ CH_2\end{matrix}\right\rangle CO$, das Lactam der o-Amidophenylessigsäure, entsteht aus o-Nitrophenylessigsäure durch Reduction (S. 414); ferner durch Reduction von Dioxindol mit Zinn und Salzsäure. Farblose Nadeln, Sm.-P. 120°. Leicht oxydirbar zu Dioxindol und daher von schwach reducirendem Charakter.

Ist gleichzeitig Säure und Base, löst sich in Alkalien wie in Salzsäure. Durch Barytwasser bei höherer Temperatur verwandelt es sich in o-amidophenylessigsauren Baryt (B. 16, 1704). Der Imidwasserstoff ist gegen Aethyl, Acetyl, die Nitrosogruppe etc. ersetzbar.

Isomer mit dem Oxindol ist das

4. **Indoxyl**, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\ C(OH)\end{matrix}\right\rangle CH$, welches aus der Indoxylsäure (s. f. S.) durch Abspaltung von Kohlensäure erhalten wird

und als Aetherschwefelsäure: indoxylschwefelsaures Kali, Harnindican, $C_8H_6N.O.(SO_3K)$, im Harn von Pflanzenfressern oft vorhanden ist. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges, in Wasser ziemlich leicht (mit gelber Fluorescenz) lösliches Oel.

Löst sich in concentrirter Salzsäure mit rother Farbe. Sehr unbeständig, verharzt leicht und geht in ammoniakalischer Lösung an der Luft oder in salzsaurer Lösung durch Eisenchlorid leicht in Indigo über.

Es bildet eine **Nitrosoverbindung**, $C_6H_4\langle{}^{N(NO)}_{C(OH)}\rangle CH$, vom Charakter der Nitrosamine, enthält also eine Imidgruppe, ferner enthält es wegen seiner Beziehungen zur Indoxylschwefelsäure ein alkoholisches Hydroxyl, woraus seine *Constitution* folgt.

Das **indoxylschwefelsaure Kali** wird synthetisch durch Erwärmen von Indoxyl mit Kaliumpyrosulfat, $K_2S_2O_7$, dargestellt (glänzende Blättchen) und zerfällt beim Erwärmen mit Säuren wieder rückwärts.

Durch Austausch von (alkoholischem) H gegen C_2H_5 resultirt **Aethylindoxyl.** Auch Derivate des hypothetischen **Pseudoindoxyls,** $C_6H_4\langle{}^{NH}_{CO}\rangle CH_2$, sind bekannt, und zum Theil in Indigoderivate (Diäthylindigo) überführbar.

Indoxylsäure, $C_6H_4\langle{}^{NH}_{C(OH)}\rangle C{-}CO_2H$, die Carbonsäure des Indoxyls, bildet weisse Krystalle, welche durch Eisenchlorid in Indigo übergehen und beim Schmelzen in Indoxyl und Kohlensäure zerfallen. Entsteht aus ihrem Ester, dem

Indoxylsäureäthylester (dicke Prismen, Sm.-P. 120°) durch schmelzendes Natron. Letzterer bildet sich u. a. durch Reduction des o-Nitrophenylpropiolsäureäthylesters mit Schwefelammonium.

Die Stammsubstanz der ganzen Indigogruppe ist das

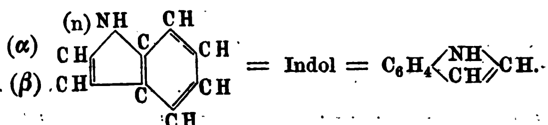
5. **Indol,** $C_6H_4\langle{}^{NH}_{CH}\rangle CH$ (*Baeyer* 1868). Dasselbe entsteht durch Destillation von Oxindol mit Zinkstaub; durch Erhitzen von o-Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile; aus o-Amidochlorstyrol (aus o-Nitrozimmtsäure plus unterchloriger Säure minus Kohlensäure) mit Natriumalkoholat (B. **17**, 1067):

$$C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{CH=CHCl} + NaOC_2H_5 = C_6H_4\langle{}^{NH}_{CH}\rangle CH + NaCl + C_2H_5OH;$$

bei der Pankreasfäulniss von Eiweiss, beim Schmelzen von Eiweiss mit Kali (neben Skatol), beim Leiten der Dämpfe verschiedener Aniline, z. B. des Diäthyl-o-Toluidins, durch glühende Röhren, beim Erhitzen von Phenylglycin mit Calciumformiat etc. Glänzende weisse Blättchen; Sm.-P. 52°; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, von eigenthümlich fäcalartigem Geruch. Sehr

schwach basisch. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschroth; giebt mit salpetriger Säure einen rothen, z. Th. aus Nitrosoindol, $C_8H_6N(NO)$, bestehenden Niederschlag (empfindliche Reactionen, s. a. B. **22**, 1976), und liefert durch Acetylirung Acetylindol. Aus letzteren Gründen enthält das Indol eine *Imid*gruppe.

Man kann das Indol auch als *Pyrrol* betrachten, welches mit einem Benzolkern zwei Kohlenstoffatome gemeinsam hat (wie Naphtalin [s. d.] mit Benzol):



Vom Indol kann man durch Austausch des Imidwasserstoffes (n) wie der mit *α* und *β* bezeichneten Wasserstoffatome (ferner auch jener des Benzolkerns) eine grosse Anzahl von *Derivaten* ableiten. Dieselben entstehen *synthetisch* z. B. durch Condensation von aromatischen, primären oder secundären Hydrazinen mit Brenztraubensäure oder gewissen Ketonen oder Aldehyden, und Behandlung der entstandenen Hydrazone mit verdünnter Salzsäure oder Chlorzink (*E. Fischer*, A. **236**, 116; **242**, 372); z. B. liefert das Aceton-phenylhydrazon: *α*-Methylindol, $C_6H_4\langle{NH \atop CH}\rangle C{-}CH_3$; das Propylaldehyd-phenylhydrazon: Skatol, u. s. f.

Das **Skatol**, *β-Methylindol*, $C_6H_4\langle{NH \atop C(CH_3)}\rangle CH$, findet sich in den Fäces und in einer ostindischen Holzart, und entsteht u. a. bei der Fäulniss oder Kalischmelze des Eiweisses (neben Indol). Weisse Blättchen vom Sm.-P. 95° und starkem Fäcalgeruch. Wird durch salpetrige Säure nicht roth gefärbt. Liefert mit zwei Wasserstoffatomen eine Hydroverbindung.

Das **n-Methylindol**, $C_6H_4\langle{N(CH_3) \atop CH}\rangle CH$, entsteht aus Phenylmethylhydrazin (s. S. 373) und Brenztraubensäure, zunächst in Form seiner Carbonsäure. Oel. S.-P. 239°.

Indolcarbonsäuren, $C_8H_6N(CO_2H)$, sind synthetisch zugänglich, z. B. die *β*-Säure (neben *α*) aus Indol nach *Kolbe's* Methode mittelst Natrium und Kohlensäure. Die homologe

Skatolcarbonsäure, $C_9H_8N(CO_2H)$, bildet sich bei der Fäulniss von Eiweisskörpern, desgl. die

Skatolessigsäure, $C_9H_8N(CH_2{-}CO_2H)$.

Uebergang von Indol- zu Chinolinderivaten: B. **20**, 2199, 2608; **21**, 1940; **23**, 2302, 2628.

Cumarongruppe.

So wie dem Pyrrol das Furan und Thiophen, so sind dem Indol analog Verbindungen, welche *statt* des *Imids Sauerstoff* oder *Schwefel* enthalten.

Cumaron, $C_6H_4\langle{}^{O}_{CH}\rangle CH$, ist eine den Benzolkohlenwasserstoffen, speciell dem Pseudocumol sehr ähnliche Verbindung, welche diese Kohlenwasserstoffe im Steinkohlentheer begleitet und daraus mittelst der Verbindung mit Pikrinsäure isolirt wird. Flüssigkeit vom S.-P. 170—171°, von sehr indifferenter Natur, wird indess durch Mineralsäuren unter Rothfärbung verharzt. Beim Durchleiten seiner mit Benzol- (bezw. Naphtalin-)dämpfen gemischten Dämpfe durch ein glühendes Rohr entsteht Phenanthren (bezw. Chrysen). Vergl. B. **23**, 78. Analoge Verbindungen: s. B. **19**, 1290, 1432, 1617, 1667, 2927.

Die seither besprochenen Verbindungen (ausgenommen Indigo) leiten sich von *einem* Molecül Benzol ab, sie enthalten einen Benzolkern. Nun sind weiter *zahlreiche* Verbindungen bekannt, welche *zwei und mehr Benzolkerne* enthalten.

1. Werden zwei Phenylgruppen direct mit einander verbunden, so entsteht Diphenyl, $C_6H_5—C_6H_5$ (Gruppe XXVII).

2. Uebernimmt eine Methylengruppe, d. i. ein Kohlenstoffatom, die Verbindung zweier Phenylgruppen, so resultirt das Diphenylmethan, $C_6H_5—CH_2—C_6H_5$ (Gruppe XXVIII).

3. Werden in gleicher Weise drei Benzolreste durch Methin verbunden, so hat man das Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$ (Gruppe XXIX).

4. Sodann können Benzolkerne durch zwei oder mehrere Kohlenstoffatome verbunden sein, wie im Dibenzyl, $C_6H_5—CH_2—CH_2—C_6H_5$ (Gruppe XXX).

5. Endlich können Benzolkerne derartig sich zusammen gruppiren, dass ihnen je zwei Kohlenstoffatome gemeinsam sind (s. u. Naphtalin und Anthracen, Gruppe XXXI etc.).

Von allen sub 1. bis 4. genannten Kohlenwasserstoffen leiten sich nun wieder Homologe ab; alle (mit Ausnahme des Diphenyls) haben wie das Toluol theils Benzol-, theils Methancharakter (Diphenyl nur Benzolcharakter) und bilden völlig analoge Derivate, wie die Benzolkohlenwasserstoffe im engeren Sinne.

XXVII. Diphenylgruppe.

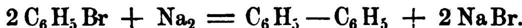
Uebersicht.

1. *Diphenyl*, $C_6H_5—C_6H_5$, $= C_{12}H_{10}$

p-Chlordiphenyl . .	$C_{12}H_9Cl$	p-p-Dichlordiphenyl .	$C_{12}H_8Cl_2$
o-, p-Nitrodiphenyl .	$C_{12}H_9(NO_2)$	{α = p-p-; β = o-p-} Dinitrodiphenyl	$C_{12}H_8(NO_2)_2$
Amidodiphenyl . .	$C_{12}H_9(NH_2)$	{(p-p-) = *Benzidin* .; (o-p) = Diphenylin}	$C_{12}H_8(NH_2)_2$
		Carbazol	$\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}>NH$
Diphenylol	$C_{12}H_9(OH)$	Diphenole	$C_{12}H_8(OH)_2$
		Diphenylenoxyd . .	$\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}>O$
Cyandiphenyl . . .	$C_{12}H_9(CN)$	Dicyandiphenyl . .	$C_{12}H_8(CN)_2$
Diphenylcarbonsäure	$C_{12}H_9(CO_2H)$	*Diphenyldicarbons.*	$C_{12}H_8(CO_2H)_2$

2. Phenyltolyle, $C_6H_5—C_6H_4 . CH_3$,
3. Ditolyle, $C_6H_4(CH_3)—C_6H_4(CH_3)$,
4. Diphenylbenzol, $C_6H_4(C_6H_5)_2$,
5. Triphenylbenzol, $C_6H_3(C_6H_5)_3$ etc.

1. **Diphenyl,** $C_{12}H_{10}$ (*Fittig* 1862). Behandelt man Brombenzol in ätherischer Lösung mit Natrium, so vollzieht sich eine der *Fittig*'schen Reaction (S. 331) analoge Synthese von Diphenyl:



$$2\,C_6H_5Br + Na_2 = C_6H_5—C_6H_5 + 2\,NaBr.$$

Diphenyl entsteht ferner beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch glühende Röhren und wird so dargestellt. Es ist auch im Steinkohlentheer enthalten. — Grosse farblose Blätter, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sm.-P. 71°, S.-P. 254°.

Wird durch Chromsäure *zu Benzoësäure oxydirt*, indem ein Benzolkern bis auf das an den anderen direct gebundene Kohlenstoffatom fortoxydirt wird. Hieraus wie aus seiner Synthese folgt die Constitutionsformel des Diphenyls zu $C_6H_5—C_6H_5$.

Derivate des Diphenyls.

Siehe Uebersicht, und *Schultz*, A. **207**, 311.

Das Diphenyl ist in ähnlicher Weise wie das Benzol Mutterkohlenwasserstoff für eine ausgedehnte Reihe von Derivaten.

Schon der Eintritt *eines* Substituenten bedingt *Isomerien*, da derselbe zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolreste in o-, m- und p-Stellung treten kann. Um so mehr können isomere Biderivate des Diphenyls existiren, und zwar sowohl o-o-, p-p- etc. wie o-p-etc.-Verbindungen. Die *Constitution* derselben ist durch Synthese, oder auch aus den bei der Oxydation entstehenden Producten zu erschliessen. Ein gechlortes Diphenyl, $C_{12}H_9Cl$, welches durch Oxydation mit Chromsäure p-Chlorbenzoësäure liefert, ist z. B. offenbar p-Chlordiphenyl.

Die Substituenten nehmen mit Vorliebe die Para-Stellung, bei Biderivaten die p-p- (und in geringerem Maasse auch o-p-) Stellung ein.

Benzidin, *Di-p-Diamidodiphenyl*, $\begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{matrix}$, $= C_{12}H_8(NH_2)_2$ (*Zinin* 1845): Entsteht aus dem Di-p-dinitrodiphenyl (dem directen Nitrirungsproduct des Diphenyls) durch Reduction; ferner durch Einwirkung von Säuren auf Hydrazobenzol (unter molecularer Umlagerung des letzteren, neben Diphenylin, s. u.):



$$C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 = NH_2-C_6H_4-C_6H_4-NH_2;$$

demgemäss auch direct aus Azobenzol beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure. Farblose, seidenglänzende, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen; Sm.-P. 122°; sublimirbar.

Zweiwerthige Base, die durch die Schwerlöslichkeit ihres Sulfates, $C_{12}H_8(NH_2)_2 . SO_4H_2$, in Wasser, wie durch verschiedene Farbreactionen charakterisirt ist.

Das Benzidin besitzt wie einige homologe und analoge Basen (o-Tolidin, o-Dianisidin etc.) für die Farbstoffindustrie grössere Wichtigkeit, da es durch Diazotiren und Paaren mit Naphtylamin- oder Naphtolsulfosäuren etc. Azofarbstoffe liefert, welche ungebeizte Baumwolle direct zu färben vermögen („*substantive*“ Farbstoffe). Zu diesen gehört das mittelst Naphthionsäure dargestellte **Congo**, und das mittelst Salicylsäure dargestellte **Chrysamin G**.

Das isomere **Diphenylin** entsteht aus o-p-Dinitrodiphenyl, und als Nebenproduct bei der Darstellung des Benzidins aus Azobenzol. Nadeln, Sm.-P. 45°. Sein Sulfat ist leicht löslich.

Carbazol, $C_{12}H_9N$, $= \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>NH$, das Imid des Diphenyls, ist im Steinkohlentheer (wie im Rohanthracen) enthalten. Es entsteht z. B. beim Leiten der Dämpfe von Diphenylamin oder Anilin durch glühende Röhren (in ersterem Fall wie Diphenyl aus Benzol):



$$(C_6H_5)_2NH = (C_6H_4)_2NH + H_2.$$

Farblose Blättchen, in kaltem Alkohol wenig löslich, Sm.-P. 238°. Destillirt unzersetzt und ist durch grosse Sublimationsfähigkeit ausgezeichnet. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe; bildet eine Acetyl-, eine Nitroverbindung etc. Der Stickstoff steht in ihm sehr wahrscheinlich in Diorthostellung; es erscheint daher wie

das Indol als ein Pyrrolderivat, und besitzt in der That überraschende Analogien mit Pyrrol (B. 21, 3299). Ist überführbar in

Diamidocarbazol, $C_{12}H_7N(NH_2)_2$; aus diesem entsteht durch Paarung mit Salicylsäure der substantive Farbstoff **„Carbazolgelb"**.

Benzidin-mono-, di- etc. **-sulfosäuren,** z. B. $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3H)_2$, sind z. Th. technisch von Bedeutung, desgl. das durch geeignete Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzidin entstehende

Benzidinsulfon, $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_2)$, und **Sulfosäuren** desselben.

Die **Dioxydiphenyle,** $C_{12}H_8(OH)_2$, von denen vier isomere Modificationen bekannt sind, entstehen theils aus Benzidin durch Diazotirung, theils aus Diphenyldisulfosäure durch Kalischmelze, endlich durch Schmelzen von Phenol mit Kali (Wasserstoffabspaltung unter Verknüpfung zweier Benzolreste).

Diphenylenoxyd, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \vert \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!O$, wird durch Destillation von Phenol mit Bleioxyd erhalten. Unzersetzt destillirende Blättchen.

Hexaoxydiphenyl, $C_{12}H_4(OH)_6$, silberglänzende Blättchen, in Kali mit schön blauvioletter Farbe löslich, ist die **Muttersubstanz** des **Coerulignons,** *Cedrirets*, $C_{16}H_{16}O_6$, welches bei der Reinigung von rohem Holzessig mit chromsaurem Kali entsteht und aus dem Dimethylpyrogallol des Buchenholztheers (S. 391) durch Oxydation mit Ferricyankalium resultirt. Stahlblaue, feine Nadeln, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich. Geht durch Zinn und Salzsäure in **Hydrocoerulignon,** gleich *Tetramethylhexaoxydiphenyl*, über, welches durch Erhitzen mit Salzsäure in Chlormethyl und Hexaoxydiphenyl gespalten wird (*Liebermann*).

Carbonsäuren des Diphenyls entstehen 1) aus den zugehörigen Cyaniden, welche ihrerseits aus Sulfosäuren des Diphenyls durch Destillation mit Cyankalium erhalten werden; so die **Diparadiphenyldicarbonsäure,** $C_{12}H_8(CO_2H)_2$, ein in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, weisses Pulver; 2) durch Oxydation von Phenanthren und ähnlichen Verbindungen, z. B. **Diphensäure,** $\begin{matrix} C_6H_4 \, . \, CO_2H \\ \vert \\ C_6H_4 \, . \, CO_2H \end{matrix}$, eine Diortho-Verbindung, in genannten Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln oder Blättchen, Sm.-P. 229°. Sie sind zweibasische Säuren, die durch Erhitzen mit Natronkalk in Diphenyl übergehen.

2. Die *Homologen* des Diphenyls sind wie letzteres mittelst der *Fittig*'schen Reaction erhalten worden.

Analog dem Benzidin ist das aus o-Nitrotoluol (Azotoluol) darstellbare

o-Tolidin, $C_{12}H_6(CH_3)_2(NH_2)_2$, Sm.-P. 128°, dessen Diazoverbindung sich mit Naphthionsäure zum rothen substantiven Farbstoff **Benzopurpurin 4 B** vereinigt. In analoger Weise leitet sich von dem

Dianisidin oder *o-Dimethoxybenzidin*, $C_{12}H_6(O.CH_3)_2(NH_2)_2$, durch Combination mit α-Naphtol-α-sulfosäure (s. d.) das **Benzazurin G,** ein blauer substantiver Farbstoff, ab.

Anhang.

Bei Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von p-Dibrombenzol und Brombenzol entsteht **Diphenylbenzol**, $C_6H_4(C_6H_5)_2$. Flache Nadeln, Sm.-P. 205°; oxydirbar zu Diphenylmonocarbonsäure und Terephtalsäure.

Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Acetophenon, $C_6H_5.CO.CH_3$, tritt eine der Mesitylenbildung aus Aceton analoge Reaction ein, und es entsteht **Triphenylbenzol**, $C_6H_3(C_6H_5)_3$ (1 : 3 : 5). Rhombische Tafeln.

XXVIII. Diphenylmethangruppe.

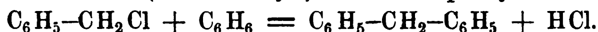
Uebersicht

$(C_6H_5)_2{=}CH_2$ *Diphenylmethan*	$(C_6H_5)_2{=}CH.OH$ Benzhydrol	$(C_6H_5)_2{=}CO$ *Benzophenon*
$(C_6H_5)_2{=}CH{-}CH_3$ Diphenyläthan		
$(C_6H_5)_2{=}CH{-}CO_2H$ Diphenylessigsäure	$(C_6H_5)_2{=}C(OH){-}CO_2H$ Benzilsäure	
$C_6H_5{-}CH_2{-}C_6H_4{-}CH_3$ *Phenyltolylmethane*	$C_6H_5{-}CH(OH){-}C_6H_4{-}CH_3$ Phenyltolylcarbinole	$C_6H_5{-}CO{-}C_6H_4{-}CH_3$ Phenyltolylketone
$C_6H_5{-}CH_2{-}C_6H_4{-}CO_2H$ Benzylbenzoësäuren etc.	$C_6H_5{-}CH(OH){-}C_6H_4{-}CO_2H$ Benzhydrylbenzoësäuren	$C_6H_5{-}CO{-}C_6H_4{-}CO_2H$ *Benzoylbenzoësäuren*
$\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>CH_2$ Fluoren	$\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>CH.OH$ Fluorenalkohol	$\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>CO$ Diphenylenketon

Das Diphenylmethan leitet sich vom Methan ab durch Eintritt zweier Phenylgruppen, so wie das Toluol durch den einer solchen. Es ist daher dem letzteren Kohlenwasserstoff in den meisten Beziehungen durchaus ähnlich. Nur enthält es keine CH_3-gruppe mehr und kann daher durch Oxydation keine Säure (mit gleich vielen Kohlenstoffatomen) geben; durch Sauerstoffeintritt entstehen Benzhydrol und Benzophenon. Sobald aber weitere Kohlenstoffatome hinzutreten, wiederholen sich dieselben Verhältnisse wie beim Toluol, Xylol etc., und aus den entstandenen Homologen können die mannigfaltigsten Säuren, Alkoholsäuren, Ketonsäuren etc., hervorgehen.

Bildung von Diphenylmethan und seinen Derivaten:

1. Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzol unter Vermittelung von Zinkstaub (*Zincke*, A. **159**, 374) oder Aluminiumchlorid (*Friedel-Crafts*) entsteht Diphenylmethan:



$$C_6H_5{-}CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5{-}CH_2{-}C_6H_5 + HCl.$$

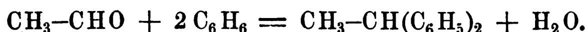
Statt Benzol können auch dessen Homologe, sowie Phenole und tertiäre Amine in Anwendung kommen.

In analoger Weise entsteht Diphenylmethan direct durch Einwirkung von Methylenchlorid, CH_2Cl_2, auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium:



$$CH_2Cl_2 + 2\,C_6H_6 = CH_2(C_6H_5)_2 + 2\,HCl.$$

2. Durch Einwirkung von Fettaldehyden, wie Aldehyd oder Formaldehyd, auf Benzol etc. bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure entstehen Diphenylmethankohlenwasserstoffe (*Baeyer*, B. **6**, 221):



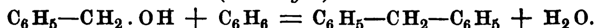
$$CH_3{-}CHO + 2\,C_6H_6 = CH_3{-}CH(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Diphenyläthan

Aldehyd und Formaldehyd werden hierbei in Form von Paraldehyd, resp. Methylal (S. 144) verwendet.

Aromatische Aldehyde erzeugen Triphenylmethanderivate (S. 442).

2a. Analog treten aromatische Alkohole mit Benzol und Schwefelsäure in Reaction (*V. Meyer*):



$$C_6H_5{-}CH_2.OH + C_6H_6 = C_6H_5{-}CH_2{-}C_6H_5 + H_2O.$$

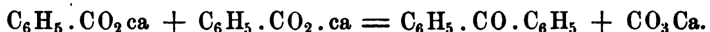
Aehnliche Reactionen sind auch mittelst Ketonen, Aldehydsäuren und Ketonsäuren einerseits, Phenol und tertiären Anilinen andererseits ausgeführt worden.

3. Durch Einwirkung von Benzoësäure auf Benzol bei Gegenwart von P_2O_5 entsteht Benzophenon (*Merz*, B. **6**, 536):



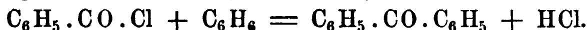
$$C_6H_5{-}CO.OH + C_6H_6 = C_6H_5{-}CO{-}C_6H_5 + H_2O.$$

4. Durch Erhitzen der gemischten Kalksalze aromatischer Säuren entstehen Benzophenon resp. analoge Ketone (nach der allgemeinen Bildungsweise 2. der Ketone, S. 147), so aus benzoësaurem Kalk für sich Benzophenon:



$$C_6H_5.CO_2ca + C_6H_5.CO_2.ca = C_6H_5.CO.C_6H_5 + CO_3Ca.$$

5. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid, $C_6H_5CO.Cl$, etc. auf Benzol etc. unter Vermittelung von Aluminiumchlorid entstehen gleichfalls Ketone (*Friedel-Crafts* u. *Ador*, B. **10**, 1854):



$$C_6H_5.CO.Cl + C_6H_6 = C_6H_5.CO.C_6H_5 + HCl.$$

Auch hier (und bei 3) können statt der Benzolkohlenwasserstoffe Phenole (besser Phenoläther) oder tertiäre Amine verwendet werden.

5[a]. Da die Säurechloride aus Benzolen, Phosgen und Chlorzink entstehen, so können statt ihrer unter den geeigneten Bedingungen aus diesen Agentien sich *direct* Ketone bilden.

6. Die obigen Ketone werden, wie stets, durch Destillation über Zinkstaub, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor etc. (s. S. 46) in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe verwandelt.

---

1. **Diphenylmethan,** $(C_6H_5)_2CH_2$, wird aus Benzylchlorid, Benzol und Chloraluminium dargestellt. Weisse Nadeln von sehr niedrigem Schmelzpunkt (26°). In Alkohol und Aether leicht löslich; riecht angenehm orangeartig und siedet unzersetzt bei 262°.

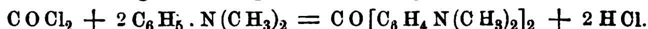
Bildet Nitro-, Amido- und Oxyderivate. Durch Einwirkung von Brom in der Hitze erhält man **Diphenylbrommethan,** $(C_6H_5)_2CHBr$, welches durch Erhitzen mit Wasser auf 150° in

Benzhydrol, *Diphenylcarbinol,* $(C_6H_5)_2CH.OH$, übergeht. Letzteres entsteht auch aus Benzophenon durch Natriumamalgam. Seideglänzende Nadeln. Besitzt durchaus den Charakter eines secundären Alkohols, bildet also Ester, Amin etc. und ist leicht oxydirbar zum zugehörigen Keton, dem

Benzophenon, *Diphenylketon,* $(C_6H_5)_2CO$. Letzteres wird durch Destillation von benzoësaurem Kalk (*Peligot* 1834) dargestellt, und entsteht auch direct durch Oxydation des Diphenylmethans mit Chromsäure. Es ist das einfachste rein aromatische Keton und zeigt vollkommenen Ketoncharakter, ist also reducirbar zu Benzhydrol, bildet mit Phosphorpentachlorid ein Dichlorid, $(C_6H_5)_2C:Cl_2$, verbindet sich mit Phenylhydrazin etc.

Es ist ausgezeichnet durch seinen Dimorphismus, indem es entweder in grossen rhombischen Prismen, Sm.-P. 49° (stabil), oder in Rhomboëdern, Sm.-P. 27° (labil), krystallisirt. S.-P. 297°. Schmelzendes Kali zersetzt es zu Benzoësäure und Benzol.

Unter seinen Derivaten ist zu erwähnen das Di-p-**Diamidobenzophenon,** $CO(C_6H_4.NH_2)_2$, welches aus Fuchsin durch Kochen mit Salzsäure entsteht. Sm.-P. 237°. Seine Tetramethylverbindung, **Tetramethyldiamidobenzophenon,** $CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, entsteht durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin:



$$COCl_2 + 2\,C_6H_5.N(CH_3)_2 = CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + 2\,HCl.$$

Es steht in naher Beziehung zu Farbstoffen, indem es durch weitere Behandlung mit Dimethylanilin in Methylviolett (s. d.), durch Einwirkung von Ammoniak resp. Aminbasen in **Auramin** resp. Derivate desselben (schöne gelbe Farbstoffe) übergeht (B. 20, 3260).

Die **Parastellung** der Amidgruppen ist besonders nachgewiesen worden.

p-Dioxybenzophenon, $[C_6H_4(OH)]_2CO$, entsteht u. a. bei der Zersetzung complicirterer Farbstoffe (Rosanilin, Aurin) durch Erhitzen mit Wasser oder Alkalien. Kann synthetisch aus Anisaldehyd erhalten werden (B. **14**, 328) und enthält daher die Hydroxyle in Parastellung. — Ein Derivat des *o-Dioxybenzophenons* ist das

Diphenylenketonoxyd, *Xanthon*, $C_6H_4<^{CO}_{O}>C_6H_4$ (*Graebe*, A. **254**, 265), welches aus Phenylsalicylsäure (S. 418) leicht durch Wasserabspaltung mittelst conc. Schwefelsäure entsteht. Seine Dioxyverbindung ist das **Euxanthon,** $(HO)C_6H_3<^{CO}_{O}>C_6H_3(OH)$, welches aus einer gelben Malerfarbe, Indischgelb, „Piuri“, dargestellt und auch synthetisch erhalten worden ist. Hellgelbe Nadeln. Sm.-P. 240°.

Homologe des Diphenylmethans; Fluoren.

2. **Diphenyläthan,** $(C_6H_5)_2CH—CH_3$ („unsymmetrisches“; siehe S. 453), wird aus Benzol und Paraldehyd nach S. 439, 2. gewonnen. Unzersetzt siedende Flüssigkeit. Von ihm leitet sich ab die

Benzilsäure, *Diphenylglycolsäure*, $(C_6H_5)_2=C(OH)—CO_2H$, welche aus Benzil (S. 454) beim Schmelzen mit Kali (durch moleculare Umlagerung) entsteht. Nadeln oder Prismen, in conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe löslich. Wird durch Jodwasserstoff reducirt zu

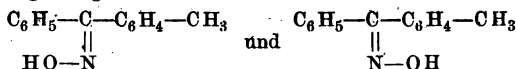
Diphenylessigsäure, $(C_6H_5)_2=CH—CO_2H$ (Nadeln oder Blättchen), welche ihrerseits synthetisch aus Phenylbromessigsäure, $C_6H_5—CHBr—CO_2H$, Benzol und Zinkstaub nach Bildungsweise 1., S. 439, erhalten worden ist (*Constitutionsbeweis*). Durch Oxydation bilden beide Substanzen Benzophenon; es wird also wie in den einfacheren Fällen aller Kohlenstoff abgespalten, welcher nicht mit den Benzolkernen direct verbunden ist.

3. **Phenyltolylmethane,** $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CH_3$. Von diesen entstehen die p- und o-Verbindung aus Benzylchlorid und Toluol nach S. 439. Sie liefern bei der Oxydation die entsprechenden Tolylphenylketone und dann die Benzoylbenzoësäure (s. u.).

Phenyltolylketone, $C_6H_5—CO—C_6H_4—CH_3$ (s. d. Uebersicht S. 438).

Darstellung: s. o. Von der p-Verbindung existiren zwei stereoisomere

p-Tolylphenylketoxime (s. S. 143), deren Constitution schematisch wie folgt ausgedrückt wird:



```
C6H5—C—C6H4—CH3            C6H5—C—C6H4—CH3
     ||               und       ||
   HO—N                         N—OH
```

(vgl. *Hantzsch*, B. **23**, 2355, 2766).

Benzoylbenzoësäuren, $C_6H_5—CO—C_6H_4—CO_2H$ (B. **6**, 907). Unter diesen ist die o-Säure (Sm.-P. 127°) z. B. auch synthetisch durch

Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid darstellbar. Sie sind zu Benzhydrylbenzoësäuren (-Anhydrid) resp. Benzylbenzoësäuren (s. Uebersicht) reducirbar. Durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid auf 180° liefert die o-Säure Anthrachinon, wie denn überhaupt vom o-Phenyltolylmethan und -keton aus verschiedene Uebergänge zur Anthracenreihe (s. d.) führen.

4. **Fluoren,** *Diphenylenmethan,* $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> CH_2$, steht zum Diphenylmethan in gleicher Beziehung wie Carbazol (S. 436) zum Diphenylamin. Es ist ein Diphenyl- und gleichzeitig ein Methanderivat. Im Steinkohlentheer enthalten. Bildet sich beim Durchleiten von Diphenylmethan durch glühende Röhren (wie Diphenyl aus Benzol), und aus Diphenylenketon durch glühenden Zinkstaub. Farblose, violett fluorescirende Blättchen; Sm.-P. 113°, S.-P. 295°. Das zugehörige Keton, **Diphenylenketon,** $C_{12}H_8 : CO$ (gelbe Prismen, Sm.-P. 84°), wird u. a. durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Kalk erhalten, durch nascirenden Wasserstoff in **Fluorenalkohol** (S. 438; farblose Blätter, Sm.-P. 153°) und durch schmelzendes Kali in Diphenylcarbonsäure, $C_6H_5—C_6H_4—CO_2H$, übergeführt.

XXIX. Triphenylmethangruppe.

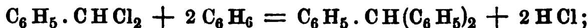
Durch dreimaligen Eintritt von Phenyl in das Methan entsteht das Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$, dem auch wieder Homologe, z. B. Diphenyltolylmethan, $CH \!<\!\! \begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ C_6H_4 . CH_3 \end{matrix}$, Phenylditolylmethan, $CH \!<\!\! \begin{matrix} (C_6H_5) \\ (C_6H_4 . CH_3)_2 \end{matrix}$, etc. correspondiren.

Diese Kohlenwasserstoffe sind von besonderem Interesse als Muttersubstanzen ausgedehnter Reihen von Farbstoffen.

Ihre **Bildung** erfolgt in analoger Weise wie die der Diphenylmethanderivate durch Vermittelung von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid bei Anwendung chlorhaltiger, durch Vermittelung von Phosphorsäureanhydrid bei Verwendung sauerstoffhaltiger Verbindungen.

So entsteht das Triphenylmethan:

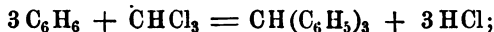
1. aus Benzalchlorid und Benzol:



$$C_6H_5 . CHCl_2 + 2\,C_6H_6 = C_6H_5 . CH(C_6H_5)_2 + 2\,HCl;$$

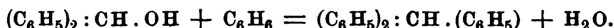
1a. aus Benzaldehyd, Benzol und Chlorzink (s. S. 439);

2. aus Chloroform und Benzol durch Aluminiumchlorid:



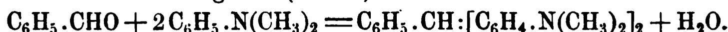
$$3\,C_6H_6 + CHCl_3 = CH(C_6H_5)_3 + 3\,HCl;$$

3. aus Benzhydrol (S. 440) und Benzol:



$$(C_6H_5)_2:CH.OH + C_6H_6 = (C_6H_5)_2:CH.(C_6H_5) + H_2O.$$

Aus Benzaldehyd und Dimethylanilin entsteht die Leukobase des Bittermandelölgrüns (S. 445):



$$C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_5.CH:[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + H_2O.$$

Durch Verwendung von anderen Aminbasen, sowie von Phenolen wird eine Reihe verwandter Verbindungen (oft Farbstoffe) dargestellt, wobei man die Wasserabspaltung durch Chlorzink, concentrirte Schwefelsäure oder wasserfreie Oxalsäure erleichtert.

---

1. **Triphenylmethan,** $C_{19}H_{16} = CH(C_6H_5)_3$ (*Kekulé* und *Franchimont*, B. 5, 906). Aus Chloroform und Benzol darstellbar (*Friedel-Crafts*; vgl. A. **194**, 252; Nebenproduct Diphenylmethan); desgl. aus Paraleukanilin, $C_{19}H_{13}(NH_2)_3$, durch Diazotirung (Eliminirung der Amidogruppen, *E.* u. *O. Fischer*). Schöne weisse Prismen, in kaltem Alkohol schwer, in heissem, wie in Aether und Benzol leicht, in Wasser nicht löslich. Sm.-P. 93⁰, S.-P. 359⁰.

Krystallisirt aus Benzol mit einem Molecül „Krystallbenzol“, eine bei vielen Triphenylmethanderivaten zu beobachtende Erscheinung. Durch Behandeln des Triphenylmethans mit Brom wird das Methanwasserstoffatom gegen Brom ausgetauscht unter Bildung von

Triphenylmethanbromid, $(C_6H_5)_3.CBr$, welches beim Kochen mit Wasser in

Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3C.(OH)$, übergeht. Glänzende Prismen, Sm.-P. 159⁰, unzersetzt destillirbar. Kann auch direct aus Triphenylmethan durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung dargestellt werden.

Rauchende Salpetersäure wirkt auf Triphenylmethan ein unter Bildung von **Trinitro-triphenylmethan,** $(C_6H_4.NO_2)_3CH$ (gelbe Schuppen), welches durch Chromsäure in

Trinitrotriphenylcarbinol, $(C_6H_4.NO_2)_3C(OH)$, übergeführt wird. Letzteres giebt bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig Pararosanilin, $(C_6H_4.NH_2)_3C.OH$, ersteres Paraleukanilin (S. 446).

Mit dem Triphenylmethan sind homolog die

2. **Diphenyltolylmethane,** $(C_6H_5)_2:CH.C_6H_4(CH_3)$. Auch von ihnen leiten sich Farbstoffe ab, besonders von **Diphenyl-m-tolylmethan** (CH_3 zum Methankohlenstoffatom in Metastellung), welches aus dem gewöhnlichen Leukanilin (S. 446) durch Diazotirung darstellbar ist. Kleine Prismen, Sm.-P. 59,5⁰.

Triphenylmethanfarbstoffe.

Unter den Derivaten des Triphenylmethans und Diphenyltolylmethans sind besonders interessant diejenigen, welche aus ihnen durch Eintritt von Amid, Hydroxyl oder Carboxyl hervorgehen. Der Eintritt von drei Amid- oder Hydroxylgruppen führt sie in die Leukoverbindungen von z. Th. sehr wichtigen Farbstoffen über.

Zwei Amidogruppen sind zur Entwickelung des vollen Farbstoffcharakters nur dann genügend, wenn die Amidwasserstoffatome gegen Alkoholradicale ersetzt sind; eine Amidogruppe ist zu genanntem Zweck nicht ausreichend (s. u. p-Amidotriphenylmethan).

Man unterscheidet die Gruppen:

1. des Diamido-triphenylmethans (Bittermandelölgrüngruppe);
2. des Triamido-triphenylmethans (Rosanilingruppe);
3. des Trioxy-triphenylmethans (Auringruppe);
4. der Triphenylmethancarbonsäure (Eosingruppe).

Leukobasen oder **Leukoverbindungen** von Farbstoffen nennt man Verbindungen, welche durch Reduction der Farbstoffe (unter Addition von meist 2 Atomen Wasserstoff) entstehen, im Gegensatz zu letzteren ungefärbt sind und durch Oxydation wieder in sie übergeführt werden.

Alle Farbstoffe der Triphenylmethangruppe, ferner Indigo, Methylenblau, Safranin etc. sind im Stande, solche Leukoverbindungen zu bilden. Als Reductionsmittel dienen meist Zink und Salzsäure, Zinnchlorür oder Schwefelammonium.

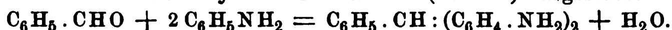
Die Rückoxydation der Leukoverbindungen erfolgt oft schon rapid durch den Sauerstoff der Luft (Indigweiss, Leukomethylenblau), in der Triphenylmethangruppe langsamer und oft minder glatt. Leukobittermandelölgrün geht leicht durch Bleisuperoxyd in saurer Lösung, Leukanilin durch Erhitzen mit Chloranil in alkoholischer Lösung, oder beim Erhitzen, des salzsauren Salzes für sich, oder mit concentrirter Arsensäurelösung oder mit Metalloxyden (wie Eisenoxydhydrat) in die zugehörige Farbbase über.

1. (Amido- und) Diamidotriphenylmethan-gruppe.

o-Amidotriphenylmethan, $(C_6H_5)_2{=}CH{-}C_6H_4.NH_2$. Entsteht durch Condensation von Benzhydrol und Anilin. Auch das entsprechende

p-Amidotriphenylmethan ist synthetisch darstellbar (B. **23**, 1621). Das zugehörige **Carbinol** ist farblos, seine Salze roth; dieselben färben die thierische Faser nicht.

Diamidotriphenylmethan, $C_6H_5—CH(C_6H_4.NH_2)_2$. Wird durch Einwirkung von Chlorzink (oder von rauchender Salzsäure) auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Anilinsulfat (-chlorid) dargestellt:



$$C_6H_5.CHO + 2\,C_6H_5NH_2 = C_6H_5.CH:(C_6H_4.NH_2)_2 + H_2O.$$

Glänzende Prismen. Die farblosen Salze liefern durch Oxydation einen unbeständigen blauvioletten Farbstoff (Benzalviolett). Durch Methylirung geht die Base über in

Tetramethyl-di-p-amidotriphenylmethan, *Leukomalachitgrün*, $C_6H_5—CH=[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, welches durch Erhitzen von Benzaldehyd und Dimethylanilin mit Chlorzink, Phosphoroxychlorid oder entwässerter Oxalsäure dargestellt wird (S. 443; *O. Fischer*, A. **206**, 103). Weisse Blättchen oder Prismen. Bildet als zweiwerthige Base farblose Salze und wird langsam an der Luft, sofort in schwefelsaurer Lösung durch Bleisuperoxyd in

Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol,

$C_6H_5.C(OH)–[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ (resp. dessen Sulfat), übergeführt. Die freie Base wird durch Fällen ihrer Salze mit Alkali erhalten. Sie bildet farblose Nadeln und löst sich in der Kälte in Säure farblos auf, beim Erwärmen aber tritt die intensiv grüne Färbung der Salze hervor (Erklärung s. S. 448).

Das Chlorzinkdoppelsalz resp. Oxalat dieser Base bilden den werthvollen Farbstoff **Bittermandelölgrün** (*Malachitgrün*, *Victoriagrün*), in Wasser leicht lösliche grüne Tafeln. Derselbe ist auch direct durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Dimethylanilin und Chlorzink darstellbar (*Doebner*).

Das **Brillantgrün** ist die correspondirende Aethylverbindung.

Verwendet man statt Benzaldehyd o-, m- oder p-Nitrobenzaldehyd, so erhält man Nitroderivate des (Leuko-) Malachitgrüns.

Das diesen analoge **p-Nitrodiamidotriphenylmethan,** $C_6H_4(NO_2)—CH(C_6H_4.NH_2)_2$, kann man aus p-Nitrobenzaldehyd, Anilinsulfat und Schwefelsäure darstellen. *Es geht durch Reduction in Paraleukanilin über.* Durch Reduction der isomeren m- und o-Verbindungen entstehen Isomere des Leukanilins [Pseudo- und Ortholeukanilin], welche durch Oxydation violette und braune Farbstoffe liefern.

2. Rosanilingruppe.

Das Fuchsin wurde zuerst 1856 von *Natanson*, kurz darauf von *A. W. Hofmann* (bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Anilin) erhalten, und 1859 zuerst technisch gewonnen. Die wissenschaftlichen Untersuchungen *A. W. Hofmann's* datiren von 1861 an. Die chemische Constitution wurde durch *Emil* und *Otto Fischer* (1878, A. **194**, 242) aufgeklärt (s. a. *Caro* u. *Graebe*, B. **11**, 1116).

Die Rosanilinfarbstoffe leiten sich theils vom Triphenylmethan, theils vom Diphenyl-m-tolylmethan ab; im ersteren Falle bezeichnet man sie oft als Paraverbindungen („Pararosanilin“, weil aus Anilin und Paratoluidin dargestellt; „Pararosolsäure“).

Paraleukanilin, $C_{19}H_{19}N_3$, und **Leukanilin,** $C_{20}H_{21}N_3$, entstehen durch Reduction der zugehörigen Trinitroverbindungen, sowie der entsprechenden Farbstoffbasen, des Pararosanilins resp. Rosanilins (ersteres auch durch die des p-Nitrodiamidotriphenylmethans). Die freien Leukobasen werden aus ihren Salzen durch Ammoniak als weisse oder röthliche flockige Niederschläge gefällt, und krystallisiren in farblosen Nadeln oder Blättchen vom Sm.-P. 148° resp. 100°. Sie bilden als dreiwerthige Basen farblose, krystallisirbare Salze.

Pararosanilin, $C_{19}H_{19}N_3O$, und **Rosanilin,** $C_{20}H_{21}N_3O$, sind die den Fuchsinfarbstoffen zu Grunde liegenden Basen.

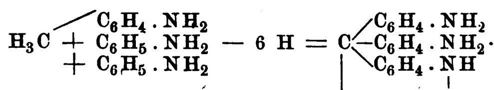
Darstellung. In der Technik wird zur Fuchsindarstellung entweder ein Gemenge von Anilin mit o- oder p-Toluidin durch syrupförmige Arsensäure oxydirt, oder ein Gemisch von Nitrobenzol mit Anilin und Toluidin unter Zusatz von Eisen und Salzsäure erhitzt (*Coupier*). Statt des Nitrobenzols kann auch Nitrotoluol Anwendung finden.

Statt der Arsensäure können zur Oxydation auch dienen: Zinnchlorid, Quecksilberchlorid oder -nitrat u. s. f.

Lässt man in dem Oxydationsgemisch das o-Toluidin weg, so entsteht Pararosanilin, bei Anwesenheit jener Base aber Rosanilin.

Reines Anilin, für sich oxydirt, bildet gar *kein Fuchsin,* sondern indulinartige Producte (s. Indulin).

Es erklärt sich dies dadurch, dass zur Fuchsinbildung ein Kohlenstoffatom erforderlich ist, welches die Bindung der Benzolkerne übernimmt („Methankohlenstoff“); bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Anilin stammt es vom ersteren, bei der Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin von der Methylgruppe des letzteren her, entsprechend der Bildungsgleichung:



$$H_3C\diagup C_6H_4.NH_2 + C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NH_2 - 6\,H = C\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH \end{cases}$$

Eigenschaften. Pararosanilin und Rosanilin werden durch Fällen ihrer Salzlösungen mit Alkalien erhalten. Sie krystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol in farblosen Nadeln oder

Blättchen, welche sich an der Luft röthen. Sie sind dreiwerthige Basen, stärker als Ammoniak.

Vermögen mit salpetriger Säure Tridiazoverbindungen zu geben, welche beim Kochen mit Wasser in die zugehörigen Phenolfarbstoffe (Aurin und Rosolsäure) übergehen; sie sind daher primär.

Salze. Die Salze des Rosanilins und Pararosanilins:

Fuchsin, $C_{20}H_{20}N_3Cl$, **salpetersaures Rosanilin,** $C_{20}H_{20}N_3(NO_3)$, **essigsaures Rosanilin** etc. sind die eigentlichen Farbstoffe. Während sie in Lösung prächtig fuchsinroth gefärbt sind und intensive Färbekraft besitzen (sie gehen ohne Beize auf Wolle und Seide), sind die Krystalle prächtig metallisch-grün, cantharidenglänzend, von einer derjenigen der Lösung annähernd complementären Farbe. Sie sind in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

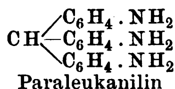
Die Lösung des Fuchsins wird durch schweflige Säure entfärbt, indem eine additionelle Verbindung, **fuchsinschweflige Säure,** entsteht. Die entfärbte Lösung ist ein empfindliches Reagens auf Aldehyde, durch welche sie violettroth gefärbt wird (s. S. 144; B. 21, R. 149 etc.).

Ausser den obigen Salzen existiren auch saure Salze, z. B. $C_{20}H_{20}N_3Cl + 2HCl$ (gelbbraun), welche mit viel Wasser in die neutralen Salze und freie Säure dissociiren.

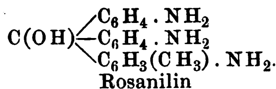
Umsetzungen. Durch Erhitzen des Rosanilins mit Chlor- oder Jodwasserstoff auf 200° wird es in Anilin und Toluidin gespalten. Beim Ueberhitzen mit Wasser liefert das Pararosanilin p-Dioxybenzophenon (S. 441; B. 11, 1434), Ammoniak und Phenol. Beim Kochen mit Salzsäure spaltet sich Rosanilin in p-Diamidobenzophenon (S. 440) und o-Toluidin (B. 16, 1928; 19, 107; 22, 988).

Constitution. Die Beziehungen zwischen den Rosanilinen und Triphenylmethan sind durch die Ueberführung des Leukanilins durch Diazotirung in Diphenyltolylmethan, und die entsprechende Umwandlung des Paraleukanilins in Triphenylmethan aufgeklärt worden (*E.* und *O. Fischer*, s. o.).

Paraleukanilin ist also Triamidotriphenylmethan, Leukanilin Triamidodiphenyltolylmethan. Die zugehörigen Farbstoffbasen sind die entsprechenden Carbinole, z. B. das Rosanilin = Triamidodiphenyltolylcarbinol. Die drei Amidogruppen sind nach S. 445 synthetisch einführbar. Sie sind auf die drei Benzolreste gleichmässig vertheilt, was z. B. aus der Synthese des Paraleukanilins mittelst p-Nitrobenzaldehyd (S. 445) hervorgeht. Man hat also folgende Formeln:



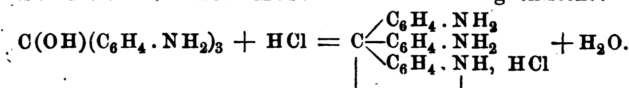
Paraleukanilin



Rosanilin

Die drei *Amidogruppen stehen zum Methankohlenstoff* in *Parastellung.* Dies ergiebt sich: 1) aus der Ueberführbarkeit des Pararosanilins in p-Dioxybenzophenon und des Rosanilins in p-Diamidobenzophenon; 2) aus dem Nachweis, dass das Diamidotriphenylmethan, welches aus Benzaldehyd und Anilin entsteht, eine Di-para-Verbindung ist, da es in Di-p-oxybenzophenon überführbar ist (B. 12, 1466); 3) aus der Synthese des Paraleukanilins mittelst p-Nitrobenzaldehyd und Anilin (B. 15, 100), welche erweist, dass auch die dritte (aus der Nitrogruppe stammende) Amidogruppe die Parastellung einnimmt.

Bei der Salzbildung tritt Wasserabspaltung ein, indem eine eigenthümliche Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung entsteht:



$$C(OH)(C_6H_4.NH_2)_3 + HCl = C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH,\ HCl\end{cases} + H_2O.$$

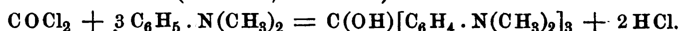
Die analoge Wasserabspaltung beobachtet man auch bei der Salzbildung der Malachitgrünbase, hier jedoch erst in der Wärme, wie sich daraus ergiebt, dass sie sich in kalten Säuren farblos löst, und die intensive Färbung der Salze erst beim Erwärmen der Lösung hervortritt.

Homologe und *Isomere* des Rosanilins s. o. S. 446, u. B. 15, 1453.

Derivate des Rosanilins.

1) *Methylirte Rosaniline* (*Hofmann, Lauth*).

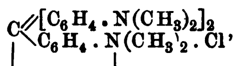
Die rothe Farbe des Pararosanilins und Rosanilins wird durch den Eintritt von Methyl oder Aethyl in eine mit der Zahl dieser Gruppen zunehmend violette Farbe verwandelt. Die Salze des **Hexamethylpararosanilins** haben eine prächtig blauviolette Nüance. Man kann zur Darstellung dieser **„Methylviolette“** entweder 1) fertiges Rosanilin methyliren (durch Chlormethyl etc.), oder 2) statt des Anilins methylirtes Anilin (Dimethylanilin) der Oxydation (z. B. mit Kupfersalzen) unterwerfen (hierbei entstehen Pararosanilinderivate), oder endlich 3) Phosgen auf Dimethylanilin (oder letzteres auf zunächst gebildetes Tetramethyldiamidobenzophenon) einwirken lassen (s. B. 17, Ref. 339):



$$COCl_2 + 3\,C_6H_5.N(CH_3)_2 = C(OH)[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3 + 2\,HCl.$$

In letzterem Falle entsteht Hexamethylviolett, welches schön krystallisirt (**„Krystallviolett“**), während die auf anderem Wege dargestellten Methylviolette amorphe Gemische von Hexa-, Penta- und Tetramethylrosanilin sind.

Das salzsaure Salz des Hexamethylrosanilins hat offenbar die Constitution:



indem zur Wasserabspaltung das Wasserstoffatom eines Molecüls angelagerter Salzsäure mit verwendet wird.

Das Hexamethylcarbinol enthält kein Amidwasserstoffatom mehr. Weiter einwirkendes Chlor- oder Jodmethyl kann also nur noch sich addiren. Hierbei tritt nun ein Farbenumschlag von Violett in Grün ein: die Verbindung $C_{19}H_{12}(CH_3)_6N_3Cl, CH_3Cl$ ist ein grüner, als **Methylgrün** (Lichtgrün) bezeichneter Farbstoff.

2) *Phenylirte Rosaniline.* Durch successiven Eintritt von Phenyl, C_6H_5, in das Rosanilin entstehen zuerst violette, dann (bei drei Phenylgruppen) blaue Farbstoffe. Das salzsaure

Triphenylrosanilin ist ein schöner blauer, in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Farbstoff („Anilinblau"). Man gewinnt es durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin bei Gegenwart von Benzoësäure, wobei Ammoniak austritt, oder durch Oxydation von bereits phenylirtem Anilin, d. i. Diphenylamin, bei Gegenwart von z. B. Oxalsäure. Letztere liefert dabei den Methankohlenstoff. Das so entstehende schöne „Diphenylaminblau" (**Spritblau**) ist ein Pararosanilinderivat.

Durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Phenyl-α-naphtylamin (s. d.) entsteht das **Victoriablau.**

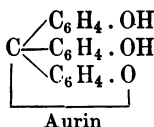
Die wasserunlöslichen Farbstoffe werden durch Sulfurirung wasserlöslich und stellen dann das **Alkaliblau, Wasserblau, Lichtblau** etc. des Handels vor.

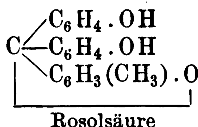
Auch Fuchsin, Methylviolett, Methylgrün etc. sind in Sulfosäuren übergeführt worden, welche als **Säurefuchsin (Fuchsin S), Säureviolett, Säuregrün** etc. technische Verwendung finden.

3. Trioxytriphenylmethan, $CH(C_6H_4.OH)_3$ (Auringruppe).

Die Rosolsäure wurde 1834 von *Runge* zuerst beobachtet.

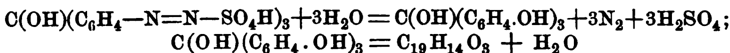
Die sauerstoffhaltigen Analoga des Pararosanilins und Rosanilins sind das **Aurin,** $C_{19}H_{14}O_3$, und die **Rosolsäure,** $C_{20}H_{16}O_3$:


Aurin


Rosolsäure

Dieselben besitzen gleichfalls Farbstoffcharakter, sind aber nicht „*basische*", sondern „*saure*" Farbstoffe (Phenolfarbstoffe), zudem von weit geringerem Werth als die beschriebenen stickstoffhaltigen Farben.

Sie entstehen aus den Diazoverbindungen des Pararosanilins etc. (S. 447) durch Kochen mit Wasser (*Caro* und *Wanklyn*, 1866):



$$C(OH)(C_6H_4{-}N{=}N{-}SO_4H)_3 + 3H_2O = C(OH)(C_6H_4.OH)_3 + 3N_2 + 3H_2SO_4;$$
$$C(OH)(C_6H_4.OH)_3 = C_{19}H_{14}O_3 + H_2O$$

(das zunächst entstehende Carbinol ist nicht existenzfähig und spaltet Wasser ab). Aus dieser nahen Beziehung zu den Rosanilinen folgen die oben gegebenen Constitutionsformeln.

Ferner bildet sich Aurin durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure auf 130 bis 150^0 (*Kolbe-Schmitt* 1859), wobei die Oxalsäure den Methankohlenstoff liefert; analog entsteht Rosolsäure durch Oxydation von Phenol plus Kresol durch Arsensäure plus Schwefelsäure. Phenol allein bildet durch Oxydation keine Rosolsäure.

Aurin und Rosolsäure sind schöne, metallisch grün glänzende Nadeln oder Prismen, die sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe lösen und durch Säuren aus der Lösung wieder gefällt werden. Die Alkalisalze sind wenig beständig (ein Ammoniaksalz existirt, dunkelrothe, blau schillernde Nadeln). Sonderbarer Weise hat aber Aurin auch schwach basische Eigenschaften. Durch Reduction entstehen die Leukoverbindungen, **Leukaurin,** $CH(C_6H_4.OH)_3$, und **Leukorosolsäure,** $CH(C_6H_4.OH)_2(C_6H_3[CH_3].OH)$, farblose Nadeln von Phenolcharakter. Ueberhitzen mit Wasser führt das Aurin in p-Dioxybenzophenon, $CO(C_6H_4.OH)_2$, und Phenol, Ueberhitzen mit Ammoniak in Pararosanilin über.

Das im Buchenholztheer enthaltene **Pittakall,** *Eupitton*, ist ein hexamethoxylirtes Aurin, $C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$.

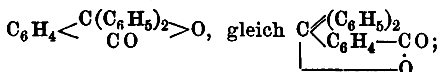
4. Triphenylmethancarbonsäure (Eosingruppe).

(Vgl. *Baeyer*, A. **183**, 1; **202**, 36.)

Triphenylmethancarbonsäure, $CH(C_6H_5)_2(C_6H_4.CO_2H)$. Farblose Nadeln, Sm.-P. 162^0. Entsteht durch Reduction des Phtalophenons (s. u.), und giebt durch Kohlensäureabspaltung Triphenylmethan.

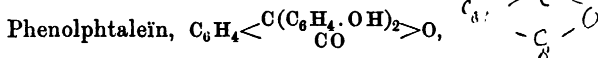
Triphenylcarbinol-o-carbonsäure, $C(OH)(C_6H_5)_2(C_6H_4.CO_2H)$. Das Anhydrid dieser Säure, **Phtalophenon** genannt, wird durch Erhitzen von Phtalylchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid gewonnen (A. **202**, 50) und bildet Blättchen vom Sm.-P. 115^0. Die Säure selbst ist nicht existenzfähig; ihre Salze entstehen durch Auflösen des Anhydrids in Alkalien.

Das Phtalophenon ist einerseits ein Triphenylmethan-, andererseits ein Phtalsäurederivat, entsprechend den Constitutionsformeln:

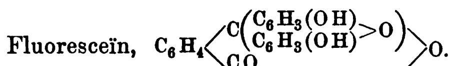


es ist als Diphenylphtalid (Phtalid s. S. 420) zu betrachten.

Phtalophenon ist die Muttersubstanz einer grossen Reihe von Derivaten, welche aus ihm durch Eintritt von Hydroxyl (oder auch von Amid) hervorgehen. Dieselben werden durch Einwirkung von Phenolen auf Ptalsäureanhydrid dargestellt und als *Phtaleïne* bezeichnet. So liefert Phenol das



und Resorcin in analoger Weise, und unter gleichzeitiger Abspaltung eines Molecüls Wasser aus den zwei eintretenden Resorcinresten, das



Derartige Phtaleïne gehen als Oxy-Phtalophenone durch Reduction in Oxyderivate der Triphenylmethancarbonsäure über, welche als „*Phtaline*" bezeichnet werden, z. B. das Phenolphtaleïn in Dioxytriphenylmethancarbonsäure, $CH{<}^{(C_6H_4.OH)_2}_{C_6H_4-CO_2H}$ (=Phenolphtalin). Die Phtaline sind farblos und als Leukoverbindungen der Phtaleïne zu betrachten.

Unter den Phtaleïnen befinden sich viele technisch werthvolle Farbstoffe, so die Eosine (*Caro*, *Baeyer* 1871).

Phenolphtaleïn, $C_{20}H_{14}O_4$, wird dargestellt durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenol und Schwefelsäure (besser Zinnchlorid oder Oxalsäure) auf 115 bis 120°. Entsteht auch aus Diphenylphtalid, indem man dies nitrirt, die beiden eingetretenen Nitrogruppen zu Amidogruppen reducirt und diese durch Diazotirung in Hydroxyl verwandelt (Ann. **202**, 68). Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krusten. Ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber in Alkalien mit schön rother Farbe, welche durch Säurezusatz wieder verschwindet. Es ist daher ein wichtiger Indicator; s. B. **17**, 1017, 1097. Bildet ein **Diacetylderivat.** Constitution s. o. Wird durch Kali und Zinkstaub zu

Phenolphtalin reducirt (farblose Nadeln), das sich in Alkali farblos löst, aber leicht wieder zum Phtaleïn zurückoxydirt.

Fluoresceïn, *Resorcin-phtaleïn*, $C_{20}H_{12}O_5 + H_2O$, wird aus Phtalsäureanhydrid und Resorcin durch Erhitzen auf 200° dargestellt. Es bildet ein gelbrothes bis dunkelrothes Krystallpulver,

das sich in Alkohol mit gelbrother Farbe, in Alkali mit rother Farbe und prachtvoller grüner Fluorescenz löst. Reducirbar zum Phtalin „Fluorescin". Durch Brom entsteht **Tetrabromfluoresceïn,** rothe Krystalle, dessen Kaliumsalz, $C_{20}H_6Br_4O_5K_2$, den prächtigen Farbstoff **Eosin** bildet.

Abkömmlinge des 1, 3-Dioxybenzols, welche die Stellung 5 unbesetzt enthalten, bilden in analoger Weise fluorescirende Farbstoffe.

Statt Phtalsäure kann man auch gechlorte, gebromte etc. Phtalsäuren anwenden, so dass eine ganze Reihe von gelbrothen bis (bei zunehmendem Halogengehalt) violettrothen Eosinen (Tetrabromdijodeosin etc.), gleich **Erythrosin, Rose de Bengale, Phloxin** etc. darstellbar ist. Bemerkenswerth ist, dass auch manche anderen zweibasischen Säuren (z. B. Bernsteinsäure), sowie Benzoësäure fluoresceïnartige Körper bilden können.

Ersetzt man im Fluoresceïn die beiden Hydroxyle der Resorcinreste durch die Gruppe $N(C_2H_5)_2$, so erhält man das **(Tetraäthyl-) Rhodamin,** $C_{20}H_{10}O_3[N(C_2H_5)_2]_2$, einen prächtig fluorescirenden rothen basischen Farbstoff. Es entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Diäthyl-m-amidophenol (S. 386).

Galleïn, $C_{20}H_{10}O_7$, erhält man aus Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid. Es löst sich in Alkalien mit blauer Farbe. Es enthält 2 Atome Wasserstoff weniger, als das normale Phtaleïn des Pyrogallols. Man nimmt in ihm wie im Coerulignon zwei superoxydartig gebundene Sauerstoffatome an.

Sein Phtalin, das **Gallin,** $C_{20}H_{14}O_7$, wird durch concentrirte Schwefelsäure in das *„Phtalidin"*, Coerulin, $C_{20}H_{12}O_6$, und dies durch Oxydation in das *„Phtalideïn"*, **Coeruleïn,** $C_{20}H_8O_6$, einen werthvollen olivengrünen Farbstoff, übergeführt. Muttersubstanz der beiden letzteren Verbindungen ist das Phenylanthranol (S. 466). Näheres: A. **209**, 249.

XXX. Dibenzylgruppe.

Uebersicht.

$C_6H_5—CH_2—CH_2—C_6H_5$ Dibenzyl	$C_6H_5—CH=CH—C_6H_5$ Stilben	$C_6H_5—C≡C—C_6H_5$ Tolan

$C_6H_5—CH_2—CO—C_6H_5$ Desoxybenzoïn	$C_6H_5—CH(OH)—CH(OH)—C_6H_5$ Hydrobenzoïne
$C_6H_5—CH(OH)—CO—C_6H_5$ Benzoïn	$C_6H_5—CO—CO—C_6H_5$. Benzil

In den Verbindungen der Dibenzylgruppe hängen, wie aus ihren Bildungsweisen etc. hervorgeht, die beiden Benzolkerne

durch zwei Kohlenstoffatome zusammen. Sie werden durch Oxydation alle in Benzoësäure übergeführt.

Man kann das Dibenzyl als symmetrisches Diphenyläthan (unsymmetrisches s. S. 441), das Stilben als s-Diphenyläthylen, das Tolan als Diphenylacetylen bezeichnen.

Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$. Durch Behandeln von Benzylchlorid (2 Mol.) mit Natrium kann man die beiden frei werdenden Reste $C_6H_5CH_2$ — (Benzyl) verketten unter Bildung von Dibenzyl, eines Kohlenwasserstoffs, der dem Ditolyl und Phenyltolylmethan isomer ist. Nadeln oder Blättchen, Sm.-P. 52⁰, unzersetzt flüchtig.

Stilben, *Diphenyläthylen*, $C_{14}H_{12}$, wird z. B. durch Einwirkung von Natrium auf Benzalchlorid oder Bittermandelöl, ferner beim Ueberleiten von Toluol oder Dibenzyl über erhitztes Bleioxyd erhalten. Monokline Blätter oder Prismen, Sm.-P. 125⁰, gleichfalls unzersetzt siedend. Hat vollkommen den Charakter eines Olefins, indem es sich z. B. mit Brom zu **Stilbendibromid,** $C_6H_5—CHBr—CHBr—C_6H_5$, verbindet, und durch Jodwasserstoff in Dibenzyl übergeht. Beim Behandeln des Stilbendibromids mit alkoholischem Kali entsteht Tolan (s. u.); mit essigsaurem Silber bilden sich zwei Di-Essigsäureester, welche durch Verseifung mit alkoholischem Ammoniak Hydro- und Isohydrobenzoïn liefern (s. u.).

p-Diamidostilben, $C_{14}H_{10}(NH_2)_2$, und seine Disulfosäure, entstehen aus p-Nitrotoluol bezw. dessen Sulfosäure durch Behandlung mit Natriummethylat und darauf folgende Reduction. Sie dienen wie Benzidin zur Darstellung von „*substantiven*“ Farbstoffen (S. 436).

Tolan, $C_{14}H_{10}$, entsteht aus Stilbenbromid wie Acetylen aus Aethylenbromid. Blättchen oder Säulen vom Sm.-P. 60⁰. Vereinigt sich mit Chlor zu einem Di- und einem Tetrachlorid.

Hydrobenzoïn und **Isohydrobenzoïn,** *s-Diphenylglycol*, $C_{14}H_{14}O_2$, gleich $C_6H_5—CH(OH)—CH(OH)—C_6H_5$, entstehen ausser aus Stilbenbromid (s. o.) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bittermandelöl. Ersteres bildet rhombische Tafeln, Sm.-P. 138⁰, letzteres vierseitige Prismen, Sm.-P. 119⁰. Beide Verbindungen sind physicalisch isomer; ebenso ihre Diacetylester (A. **198**, 115, 191).

Die in der Uebersicht weiter aufgeführten Verbindungen *Benzoïn*, *Benzil* und *Desoxybenzoïn* hängen mit einander, wie schon die Formeln zeigen, relativ nahe zusammen und sind gleichfalls aus dem Bittermandelöl darstellbar. Letzteres condensirt (S. 142) sich unter dem Einfluss von Cyankalium in alkoholischer Lösung zu

Benzoïn ($2\,C_7H_6O = C_{14}H_{12}O_2$). Dasselbe bildet schöne glänzende Prismen; es wird durch nascirenden Wasserstoff in Hydrobenzoïn übergeführt und entsteht auch daraus durch Oxydation. Es reducirt *Fehling*'sche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Benzil.

Benzil, C_6H_5—CO—CO—C_6H_5, entsteht aus Benzoïn durch Oxydation mit Salpetersäure. Grosse sechsseitige Prismen, Sm.-P. 95°. Es geht durch Chromsäure in Benzoësäure über. Durch nascirenden Wasserstoff wird es je nach den Bedingungen zu Benzoïn oder Desoxybenzoïn reducirt. Es reagirt mit Hydroxylamin; die entstehenden

Benzilmonoxime, C_6H_5—CO—C(N.OH)—C_6H_5, und

Benzildioxime, $(C_6H_5)_2$:[C(N.OH)]$_2$, existiren in stereoisomeren Modificationen. Vgl. *Auwers* und *V. Meyer*, B. **21**, 3510; **22**, 705, 1996; *Hantzsch* und *Werner*, B. **23**, 1.

Desoxybenzoïn, C_6H_5—CH_2—CO—C_6H_5, ist ausser aus Benzil auch durch Einwirkung des Chlorids der Phenylessigsäure, C_6H_5—CH_2—CO.Cl, auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium darstellbar. Grosse Tafeln, Sm.-P. 55°; unzersetzt destillirbar. Durch Jodwasserstoff geht es in Dibenzyl über. Eines seiner Methylenwasserstoffe ist wie im Acetessigester leicht austauschbar gegen Alkyl. Man nennt den Rest C_6H_5—ÇH—CO—C_6H_5 „Desyl".

Durch Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Kali entsteht unter eigenthümlicher Umlagerung (ähnlich der Pinakolinbildung, S. 153) die **Benzilsäure,** $(C_6H_5)_2$=C(OH)—CO_2H (S. 441).

Eine Reihe dem Dibenzyl etc. homologer Verbindungen sind bekannt. Auch Carboxylgruppen können in Dibenzyl und Stilben eintreten unter Bildung von „Phenylzimmtsäure", „Diphenylbernsteinsäure", „Stilbendicarbonsäure" etc.

Anhang.

Auch mehr als zwei Kohlenstoffatome können die Verbindung zweier (mehrerer) Benzolkerne übernehmen. Im Indigo z. B. sind die beiden Benzolreste durch vier Kohlenstoffatome verbunden, desgleichen in seinem Stammkohlenwasserstoff, dem

Diphenyldiacetylen, C_6H_5—C≡C—C≡C—C_6H_5 (*Baeyer*). Dasselbe entsteht durch Oxydation des Phenylacetylenkupfers, C_6H_5—C≡C.Cu, mit alkalischer Ferricyankaliumlösung und bildet lange, bei 88° schmelzende Nadeln, welche mit Brom zu einem Octobromid zusammentreten. Sein in analoger Weise aus o-Nitrophenylacetylen darstellbares **o-Dinitro-Derivat** giebt beim Behandeln mit Schwefelsäure und dann Schwefelammonium (S. 429) Indigo (B. **15**, 52).

Durch drei Kohlenstoffatome hängen zwei Benzolreste zusammen in der **Dibenzoylessigsäure,** $(C_6H_5.CO)_2$=CH—CO_2H, einer Diketonsäure, deren Ester aus Benzoylessigester durch Benzoylchlorid erhalten wird. Die freie Säure (Nadeln, Sm.-P. 109°) wird beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und das Diketon **Dibenzoylmethan,** $(C_6H_5CO)_2$=CH_2, übergeführt. In letzterem, einer festen, unzersetzt siedenden Substanz, ist der Wasserstoff der Methylengruppe durch den Einfluss der beiden an sie gebundenen Carbonyle gegen Metalle ersetzbar, so dass es sich in Alkalien löst uud durch Säuren wieder ausgeschieden wird. Durch erneute Einwirkung von Benzoylchlorid

auf seine Natriumverbindung erhält man ein **Tribenzoylmethan,** $(C_6H_5.CO)_3CH$.

Verwandt mit Dibenzyl sind ferner

Tetraphenyläthan, $(C_6H_5)_2{=}CH{-}CH{=}(C_6H_5)_2$ (grosse Säulen), und

Tetraphenyläthylen, $(C_6H_5)_2{=}C{=}C{=}(C_6H_5)_2$ (feine Nadeln).

Verbindungen mit condensirten Benzolkernen.

In den hochsiedenden Theilen des Steinkohlentheers sind eine Anzahl complicirterer Kohlenwasserstoffe vorhanden, darunter besonders das Naphtalin, $C_{10}H_8$, das Anthracen, $C_{14}H_{10}$, und das isomere Phenanthren, $C_{14}H_{10}$. Ersteres findet sich in den bei 180 bis 200°, letztere in den bei etwa 340 bis 360° siedenden Fractionen.

Diese Körper haben im Vergleich zum Benzol eine complicirtere Zusammensetzung, und zwar unterscheidet sich die Zusammensetzung des Naphtalins von der des Benzols um C_4H_2, die des Anthracens und Phenanthrens von derjenigen des Naphtalins um die gleiche Differenz. Diese Kohlenwasserstoffe zeigen in ihrem Verhalten die völligste Analogie mit Benzol, so dass sich von ihnen fast genau dieselben Arten von Verbindungen ableiten lassen, wie vom Benzol selbst.

Thatsächlich sind sie unzweifelhaft Benzolderivate; Anthracen giebt bei der Oxydation Benzoësäure, Naphtalin Phtalsäure, Phenanthren Diphensäure. Aus den Bildungsweisen und dem Verhalten (s. u.) dieser Kohlenwasserstoffe kann man schliessen, dass zur Bildung ihrer Molecüle Benzolkerne in der Weise zusammentreten, dass je zwei (oder zweimal zwei) benachbarte Kohlenstoffatome ihnen gemeinsam sind. Weiteres s. f. S. und S. 465.

XXXI. Naphtalingruppe.

Naphtalin.

Naphtalin, $C_{10}H_8$. Entdeckt 1820 von *Garden*. Ist im Steinkohlentheer vorhanden und krystallisirt aus den bei 180 bis 200° übergegangenen Fractionen desselben aus.

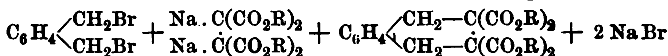
Bildung. 1. Durch Einwirkung der Glühhitze auf sehr viele kohlenstoffhaltige Substanzen, so beim Durchleiten von Methan, Aethylen, Acetylen, Alkohol, Essigsäure etc. durch glühende Röhren, gleichzeitig mit Benzol, Styrol etc.

2. Beim Ueberleiten von Phenylbutylendibromid, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2Br$, über schwach glühenden Aetzkalk (*Aronheim*):



$$C_{10}H_{12}Br_2 = C_{10}H_8 + 2\,HBr + H_2.$$

3. Durch Einwirkung von o-Xylylenbromid (S. 339) auf die Natriumverbindung des Acetylentetracarbonsäureesters (Aethantetracarbonsäureesters, S. 253) entsteht nach der Gleichung:

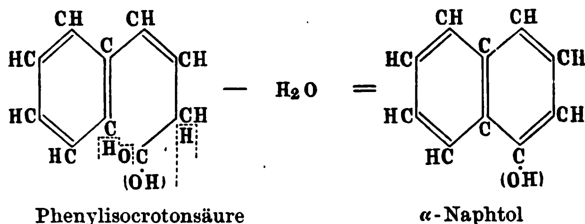


$$C_6H_4\begin{cases}CH_2Br\\CH_2Br\end{cases} + \begin{matrix}Na\,.\,C(CO_2R)_2\\Na\,.\,\dot{C}(CO_2R)_2\end{matrix} + C_6H_4\begin{cases}CH_2-C(CO_2R)_2\\CH_2-\dot{C}(CO_2R)_2\end{cases} + 2\,NaBr$$

„Hydronaphtalintetracarbonsäureester", und hieraus durch Abspaltung der Carboxylgruppen und des überschüssigen Wasserstoffs Naphtalin (*Baeyer* und *Perkin*, B. 17, 448).

4. Das *α-Naphtol*, $C_{10}H_7.(OH)$, entsteht aus siedender Phenylisocrotonsäure (S. 416) durch Abspaltung von Wasser (*Fittig* und *Erdmann*, B. **16**, 43) und giebt beim Erhitzen mit Zinkstaub Naphtalin. Weiteres s. u.

Constitution. Dass das Naphtalin *einen* Benzolrest enthält, in welchem zwei in *Ortho*-Stellung befindliche Wasserstoffatome durch die Gruppe $(C_4H_4)''$ vertreten sind, geht sowohl aus seiner Oxydirbarkeit zu Phtalsäure wie z. B. aus seiner Bildung aus o-Xylylenbromid hervor. Dass die vier Kohlenstoffatome dieser Gruppe ohne Verzweigung an einander gebunden sind, zeigt die Bildung des α-Naphtols (s. o. Bildungsweise 4.), aus welcher gleichzeitig folgt, dass das Endkohlenstoffatom der Seitenkette in den bereits vorhandenen Benzolkern eingreift *unter Bildung eines neuen sechsgliedrigen Ringes*:



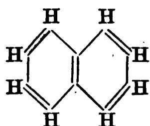
Phenylisocrotonsäure α-Naphtol

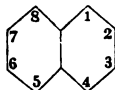
Dass thatsächlich im Naphtalinmolecül *zwei* (sogenannte „*condensirte*") *Benzolkerne* vorhanden sind, geht daraus hervor,

dass bei Zerstörung nicht nur des einen, sondern auch des anderen sechsgliedrigen Ringes Phtalsäure resp. Derivate derselben entstehen.

So lässt sich z. B. das α-Nitronaphtalin (S. 459) oxydiren zu Nitrophtalsäure, $C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$, folglich ist der die Nitrogruppe bindende Benzolring intact geblieben. Reducirt man aber das Nitro- zu Amidonaphtalin und oxydirt dies, so erhält man keine Amidophtalsäure oder ein Oxydationsproduct derselben, sondern Phtalsäure selbst: ein Beweis, dass diesmal der die Amidogruppe bindende Benzolkern zerstört und der andere intact geblieben ist (*Graebe* 1880). (Einen analogen Beweis *Graebe's* s. A. **149**, 20.)

Das Naphtalin erhält daher die Constitutionsformel *Erlenmeyer* 1866):



oder schematisch:


Diese Vereinigung zweier Benzolkerne ist von einer Modification ihrer Eigenschaften begleitet, so dass das Naphtalin und seine Derivate von dem Benzol in mehrfacher Beziehung charakteristisch unterschieden sind. Solche Unterschiede zeigen sich z. B. zwischen den Naphtylaminen und dem Anilin, den Naphtolen und dem Phenol; ferner insbesondere in der leichteren Hydrirbarkeit der Naphtalinderivate, welche bis zu vier Wasserstoffatome leicht addiren.

Durch solche Addition verliert der *hydrirte* Kern ganz die Charakteristica des Benzolkerns und wird einem *Radical* der *Fettreihe* sehr ähnlich, während gleichzeitig der andere, *nicht hydrirte* Kern *völlig den Charakter eines Benzolkerns* annimmt (*Bamberger*). (Siehe Tetrahydronaphtole, S. 461).

Betreffs der Constitution des Naphtalins vgl. insbesondere auch *Bamberger*, A. **257**, 1.

Eigenschaften des Naphtalins. Es bildet in Wasser unlösliche, in heissem Alkohol und Aether leicht, in kaltem Alkohol und Ligroïn schwer lösliche, glänzende Blätter von charakteristisch theerartigem Geruch. Sm.-P. 80°, S.-P. 218°. Ausgezeichnet durch seine Sublimirbarkeit und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen.

Das Naphtalin dient wesentlich zur Bereitung von Phtalsäure (für Eosin etc.) und von Naphtylaminen und Naphtolen (für Azofarbstoffe); auch zur Carburirung von Leuchtgas. Es

wirkt stark antiseptisch und findet therapeutische Verwendung. Es bildet mit **Pikrinsäure** eine moleculare Verbindung.

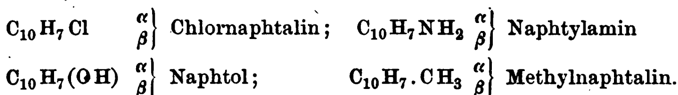
Es addirt, weit leichter als Benzol, zwei oder vier Atome Wasserstoff unter Bildung von **Naphtalindihydrür,** $C_{10}H_8 . H_2$, und **-tetrahydrür,** $C_{10}H_8 . H_4$ (durchdringend riechende Flüssigkeiten, die in der Hitze wieder rückwärts zerfallen). Durch intensive Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor lässt sich auch der zweite Benzolkern hydriren, so dass schliesslich ein **Naphtalindekahydrür,** $C_{10}H_{18}$, entsteht.

Analog bildet Naphtalin mit Chlorgas, leichter wie Benzol, Additionsproducte; z. B. **Naphtalindichlorid,** $C_{10}H_8 . Cl_2$, und **Naphtalintetrachlorid,** $C_{10}H_8 . Cl_4$, welch letzteres (Sm.-P. 182°) durch Salpetersäure glatter als Naphtalin selbst zu Phtalsäure oxydirt wird.

Abkömmlinge des Naphtalins.

Die Substitutionsproducte etc. des Naphtalins können Mono-, Bi- etc. -Derivate desselben sein.

Die Monoderivate existiren stets in zwei isomeren, als α- und β-Verbindung unterschiedenen Formen, also:

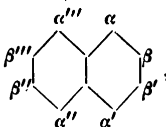


$C_{10}H_7Cl$ $\left.\begin{matrix}\alpha\\ \beta\end{matrix}\right\}$ Chlornaphtalin; $C_{10}H_7NH_2$ $\left.\begin{matrix}\alpha\\ \beta\end{matrix}\right\}$ Naphtylamin

$C_{10}H_7(OH)$ $\left.\begin{matrix}\alpha\\ \beta\end{matrix}\right\}$ Naphtol; $C_{10}H_7 . CH_3$ $\left.\begin{matrix}\alpha\\ \beta\end{matrix}\right\}$ Methylnaphtalin.

Durch eine der S. 317 ff. gegebenen ähnliche Beweisführung hat man nachweisen können, dass *im Naphtalin je vier Wasserstoffatome gleichwerthig sind*, so dass in ihm die α-Stellung viermal, und zwar zweimal in jedem Benzolkern, vorkommt (*Atterberg*).

Die oben gegebene Constitutionsformel des Naphtalins giebt von dieser Thatsache in vorzüglicher Weise Rechenschaft, indem nach ihr die Stellungen $1 = 4 = 5 = 8$, und $2 = 3 = 6 = 7$ sind, aber 1 nicht gleich 2 ist. Dass in den α-Verbindungen die Stellung **1=4=5=8** besetzt ist:



ist durch *Liebermann* (A. **183**, 225), *Reverdin* u. *Nölting* (B. **13**, 36) und *Fittig* u. *Erdmann* (vergl. Bildungsweise 4, Seite 456) begründet worden.

Von den **Biderivaten** des Naphtalins sind in beträchtlicher Zahl Isomere bekannt; theoretisch können sich vom Naphtalinschema bei gleichen Substituenten zehn, bei ungleichen vierzehn isomere Biderivate ableiten.

Die Stellung 1 : 8, gleich $\alpha : \alpha'''$, wird als „**Peri**“-Stellung bezeichnet; sie ähnelt bis zu einem gewissen Grade der Ortho-Stellung.

Bromnaphtaline.

Das direct darstellbare α-**Bromnaphtalin** geht durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid z. Th. in die β-Verbindung über. Sein Bromatom ist etwas leichter beweglich als dasjenige des Brombenzols.

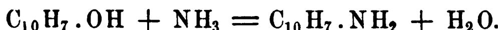
Nitronaphtaline.

α-**Nitronaphtalin**, $C_{10}H_7.NO_2$ (*Laurent* 1835), entsteht direct durch Nitriren des Naphtalins. Gelbe Prismen; Sm.-P. 61°. Siedet unzersetzt und geht durch weitere Nitrirung in Di-, Tri- und Tetranitronaphtaline über.

β-**Nitronaphtalin** entsteht aus β-Naphtylamin nach der *Sandmeyer*'schen Methode (Seite 343). Hellgelbe Nadeln.

Naphtylamine; Naphtalinsulfosäuren etc.

α-**Naphtylamin**, $C_{10}H_7.NH_2$ (*Zinin*), wird durch Reduction von α-Nitronaphtalin dargestellt. Es entsteht auch leicht durch Erhitzen von α-Naphtol mit Chlorcalciumammoniak (während Anilin aus Phenol analog nur schwierig entsteht):



$$C_{10}H_7.OH + NH_3 = C_{10}H_7.NH_2 + H_2O.$$

Es bildet in Alkohol leicht lösliche, farblose Nadeln oder Prismen vom Sm.-P. 50° und S.-P. 300°. Es sublimirt leicht und riecht unangenehm fäcalartig. Es bräunt sich an der Luft. Gewisse Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, erzeugen in den Lösungen seiner Salze einen blauen Niederschlag; andere bilden ein rothes Oxydationsproduct. Chromsäure oxydirt zu α-Naphtochinon (s. u.). Es ist dem Anilin im Uebrigen sehr ähnlich. Ueber seine und des β-Naphtylamins Verschiedenheiten von Anilin im Verhalten vgl. B. **23**, 1124 ff.

Das isomere β-**Naphtylamin**, $C_{10}H_7.NH_2$ (*Liebermann* 1876), wird aus β-Naphtol durch Erhitzen im Ammoniakstrome oder mit Chlorzinkammoniak dargestellt. Perlmutterglänzende, geruchlose Blättchen, Sm.-P. 112°; S.-P. 294°. Beständiger als α-Naphtylamin; wird durch Oxydationsmittel nicht gefärbt.

Beide Naphtylamine sind mittelst Natrium und Alkohol reducirbar zu Tetrahydroverbindungen. Das so entstehende **Tetrahydro-α-naphtylamin** ist seiner Muttersubstanz sehr ähnlich, z. B. diazotirbar und hat ganz den Charakter des Anilins angenommen; die Wasser-

stoffatome sind in denjenigen Kern eingetreten, welcher nicht das NH_2 trägt. Man nennt es (*aromatisches*) oder „**ar**“-Tetrahydro-α-naphtylamin. Das **Tetrahydro-β-naphtylamin** hingegen wird von salpetriger Säure nicht diazotirt, sondern in ein sehr beständiges Nitrit übergeführt; bei ihm ist der die Amidgruppe bindende Kern hydrirt, es hat die Eigenschaften eines Amins der Fettreihe angenommen, und man nennt es *alicyclisches* oder „**ac**“-Tetrahydro-β-naphtylamin. Bei der Oxydation der α-Verbindung entsteht Adipinsäure, bei jener der β-Verbindung o-Hydrozimmtcarbonsäure, $C_6H_4<^{CO_2H}_{CH_2-CH_2-CO_2H}$ (S. 426). Vgl. *Bamberger* u. A. (B. **21**, 847, 1112, 1892; **22**, 625, 767; **23**, 876, 1124).

Auch ein **ac-Tetrahydro-α-** und ein **ar-Tetrahydro-β-naphtylamin** sind dargestellt.

Von beiden Naphtylaminen leiten sich wieder ab **Methyl-, Dimethyl-naphtylamine**, **Phenyl-α-** und **-β-naphtylamine** (technisch wichtig), **Nitronaphtylamine**, Diamidonaphtaline oder **Naphtylendiamine**, $C_{10}H_6(NH_2)_2$, **Diazoverbindungen**, welche den Diazoverbindungen des Benzols, zumal in ihrer Fähigkeit, Azofarbstoffe zu liefern, vollkommen analog sind etc.

Das aus α-Naphtylamin durch salpetrige Säure entstehende

Diazoamidonaphtalin, $C_{10}H_7-N=N-NH-C_{10}H_7$, lagert sich analog dem Diazoamidobenzol leicht um in **Amidoazonaphtalin**, $C_{10}H_7-N=N-C_{10}H_6.NH_2$ (braunrothe Nadeln mit grünem Metallglanz), welches diazotirbar ist und dessen Diazoverbindung beim Kochen mit Alkohol das **Azonaphtalin**, $C_{10}H_7-N=N-C_{10}H_7$, der α-Reihe liefert (rothe, stahlblau glänzende Prismen). Letzteres ist nach den sonst für Azobenzol geltenden Methoden nicht oder sehr schwierig darstellbar.

Die beiden aus Naphtalin und concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen entstehenden **Naphtalinsulfosäuren**, $C_{10}H_7(SO_3H)$ (krystallinische, zerfliessliche Körper), von denen die α-Säure durch Erhitzen mit Schwefelsäure sich in die β-Säure umlagert, vermögen durch Schmelzen mit Alkalien die beiden Naphtole, durch Erhitzen mit Cyankalium die zwei **Cyannaphtaline**, $C_{10}H_7.CN$ (krystallisirende, unzersetzt destillirbare Verbindungen), zu liefern.

Naphtalindisulfosäuren, $C_{10}H_6(SO_3H)_2$. Zwei isomere β-β-Säuren (2 : 6 und 2 : 7) entstehen beim Sulfuriren des Naphtalins mit concentrirter Schwefelsäure bei 160 bis 200°, während mit Schwefelsäurechlorhydrin in der Kälte eine α-α-Säure (1 : 5) sich bildet.

Naphtylaminsulfosäuren, $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$, sind in grösserer Zahl bekannt. Die **Naphthionsäure**, ($NH_2:SO_3H=1:4$), entsteht durch Sulfurirung des α-Naphtylamins; sie wird zur Darstellung von Azofarben verwendet, wie auch mehrere Isomere und Naphtylamindisulfosäuren.

Naphtole.

α- und **β-Naphtol,** $C_{10}H_7.OH$, finden sich im Steinkohlentheer und sind ausser aus den Naphtalinsulfosäuren (s. v. S.) auch durch Diazotirung der Naphtylamine leicht darstellbar. Sie bilden in heissem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche, phenolartig riechende, glänzende Blättchen. Das *α-Naphtol* (*Griess* 1866) hat den Sm.-P. 95° und S.-P. 282°, das *β-Naphtol* (*Schäffer* 1869) den Sm.-P. 122° und S.-P. 288°. Beide sind leicht flüchtig. Sie besitzen einen *phenolartigen* Charakter, haben jedoch dabei *mehr Aehnlichkeit* mit *Alkoholen* als die Phenole der Benzolreihe, indem ihre Hydroxylgruppen weit reactionsfähiger sind als die der letzteren und z. B. leicht gegen NH_2 (S. 459) ausgetauscht werden können. *β*-Naphtol ist ein Antisepticum.

ar-Tetrahydro-*α*-naphtol, $C_{10}H_7.H_4.(OH)$, entsteht durch Hydrirung des *α*-Naphtols und hat den Charakter eines echten Phenols (nicht des *α*-Naphtols). Analog werden aus *β*-Naphtol gleichzeitig **ar-** und **ac-Tetrahydro-*β*-naphtol** erhalten, von welchen die ar-Verbindung dem Phenol, die ac-Verbindung hingegen den Fettalkoholen im Verhalten entspricht.

Eisenchlorid oxydirt *α*-Naphtol unter violetten, *β*-Naphtol unter grünlichen Farbenerscheinungen zu **Dinaphtolen,** $C_{20}H_{12}(OH)_2$, welche den Diphenolen (S. 435) entsprechen und Abkömmlinge von Dinaphtylen (S. 463) sind. Durch vorsichtige Oxydation von *α*-Naphtol entsteht o-**Zimmtcarbonsäure,** $C_6H_4(CO_2H)-CH{=}CH{-}CO_2H$ (S. 426), von *β*-Naphtol: o-Carboxylphenylglyoxylsäure, $C_6H_4(CO_2H){-}CO{-}CO_2H$.

Beide Naphtole bilden **Aethyläther,** $C_{10}H_7.O.C_2H_5$, **Acetylnaphtole,** $C_{10}H_7.O(C_2H_3O)$ etc.

Betol, *Naphtosalol*, $C_{10}H_7.O.CO{-}C_6H_4(OH)$, der Salicylsäureester des *β*-Naphtols, ein weisses Krystallpulver vom Sm.-P. 95°, findet therapeutisch ähnlich dem Salol Verwendung.

Von den Naphtolen leiten sich wie von den Phenolen wieder **Nitro-, Di-, Trinitro-, Nitroso-** (s. f. S.), **Amido**verbindungen etc. ab.

Das **Dinitro-*α*-naphtol,** $C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$, bildet als Calciumsalz das Martiusgelb (Naphtalingelb), und seine Sulfosäure das **Naphtolgelb S** (*Caro*), einen geschätzten gelben Farbstoff.

Die Nitro- und Nitrosonaphtole liefern durch Reduction

Amidonaphtole, $C_{10}H_6(NH_2)(OH)$, gleich den Amidophenolen leicht veränderliche Substanzen (Constitution $NH_2:OH$ in der *α*-Verbindung = 1 : 4, in der *β*-Verbindung = 1 : 2).

Eine Reihe **Naphtol-mono, -di-** etc. **sulfosäuren** sind bekannt und von hoher technischer Wichtigkeit (s. f. S.).

Durch Einwirkung von Diazoverbindungen, auch Diazonaphtalinsulfosäuren, auf Naphtylamine und Naphtole und speciell deren Sulfosäuren entsteht eine Reihe sehr wichtiger Azofarbstoffe (siehe auch bei Benzidin); z. B.:

Benzol-azo-α-naphtylamin, $C_6H_5—N{=}N—C_{10}H_6 . NH_2$;

Orange II, = $C_6H_4(SO_3Na)—N{=}N—C_{10}H_6(OH)$ [β]; die

Ponceaux und **Bordeaux,** meist aus diazotirtem Xylidin oder Cumidin dargestellt;

Echtroth C, $C_{10}H_6(SO_3Na)—N{=}N—C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)$, aus Naphthionsäure und α-Naphtolmonosulfosäure 1 : 4;

Biebricher Scharlach,
$C_6H_4(SO_3Na)—N{=}N—C_6H_4—N{=}N—C_{10}H_6(OH)$, aus Amidoazobenzolsulfosäure und β-Naphtol;

Brillantschwarz,
$C_{10}H_5(SO_3Na)_2—N{=}N—C_{10}H_6—N{=}N—C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_2$, aus Naphtylamindisulfosäure, α-Naphtylamin und β-Naphtoldisulfosäure R ($OH : SO_3H : SO_3H$ = 2 : 3 : 6).

Dioxynaphtaline; *Naphtochinone.*

Dioxynaphtaline, $C_{10}H_6(OH)_2$. Es sind verschiedene Isomere bekannt. Zwei von ihnen, die Hydronaphtochinone, α-, = 1 . 4, und β-, = 1 . 2, sind analog dem Hydrochinon durch Chromsäure zu chinonartigen Verbindungen (s. S. 393), den Naphtochinonen, oxydirbar; ferner anscheinend die Periverbindung, 1 . 8.

Das **α-Naphtochinon,** $C_{10}H_6O_2$, entsteht auch durch Oxydation von Naphtalin, α-Naphtylamin, α-Amidonaphtol etc. mit Chromsäure. Gelbe rhombische Tafeln. Sm.-P. 125⁰. Es ist das vollkommene Analogon des gewöhnlichen Chinons, riecht demselben ähnlich und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Das **β-Naphtochinon** (gelbrothe Blättchen, schwärzt sich beim Erhitzen auf 115 bis 120⁰) riecht nicht und ist nicht flüchtig, so dass es mehr Aehnlichkeit mit Phenanthrenchinon (s. d.) besitzt. Man schreibt den beiden Verbindungen die Diketon-Formeln

CO ... CO (α-) und CO, CO (β-Naphtochinon)

α- β-Naphtochinon

zu (siehe *Schultz*, Steinkohlentheer, 2. Aufl., S. 722), da sie mit Hydroxylamin reagiren unter Bildung von Oximen, der sogenannten **Nitrosonaphtole,** welche man auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Naphtole erhält.

Ueber γ- oder **Peri-Naphtochinon** vgl. Chem. News 1890, 286.

Auch **Oxynaphtochinone,** $C_{10}H_5O_2(OH)$, sind bekannt.

Das **gewöhnliche** Oxynaphtochinon ist ein Hydroxylderivat des α-Naphtochinons (O : O : OH = 1 : 4 : 2). Ein **isomeres** Oxynaphtochinon (O : O : OH = 1 : 4 : 5), das **Juglon,** kommt in den Nussschalen vor (gelbe Nadeln) und ist synthetisch darstellbar (B. 20, 934).

Ein *Dioxynaphtochinon*, $C_{10}H_4O_2(OH)_2$, ist das **Naphtazarin,** *Alizarinschwarz*, ein werthvoller Farbstoff, welcher durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf α-Dinitronaphtalin entsteht, und sich den Alizarinfarbstoffen ähnlich verhält.

Homologe des Naphtalins und verwandte Kohlenwasserstoffe; Carbonsäuren.

α- und **β-Methylnaphtalin,** $C_{10}H_7.CH_3$, sowie **Dimethylnaphtaline,** $C_{10}H_6(CH_3)_2$, finden sich im Steinkohlentheer. Sie lassen sich z. Th. synthetisch aus Naphtalin nach analogen Methoden wie die Homologen des Benzols aus diesem erhalten.

Die **Naphtoësäuren,** $C_{10}H_7.(CO_2H)$, werden aus den Cyannaphtalinen durch Verseifung, und auch nach anderen S. 405 ff. besprochenen synthetischen Methoden dargestellt, und bilden feine, in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln, die beim Destilliren mit Kalk in Naphtalin und Kohlensäure zerfallen. Von ihnen leiten sich ab **Oxynaphtoësäuren,** $C_{10}H_6(OH)(CO_2H)$, welche mit der Salicylsäure oder ihren Isomeren verwandt sind.

Von *Naphtalindicarbonsäuren,* $C_{10}H_6(CO_2H)_2$, ist z. B. bekannt die **Naphtalsäure** (1 : 8), welche bei höherer Temperatur ein dem Phtalsäureanhydrid ähnliches Anhydrid bildet.

Phenylnaphtalin, $C_{10}H_7(C_6H_5)$, besteht aus einer Verbindung eines Naphtalin- und eines Benzolkerns und ist daher dem Diphenyl, $C_6H_5-C_6H_5$, analog. — Aehnliches gilt vom

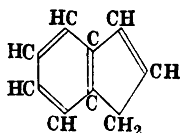
Dinaphtyl, $C_{10}H_7-C_{10}H_7$, welches auch analog dem Diphenyl Derivate (s. o. Dinaphtole) liefern kann. Die Theorie lässt drei Modificationen (α-α-, β-β- und α-β-Verbindung) voraussehen.

Ein *Abkömmling* des Naphtalins ist auch das

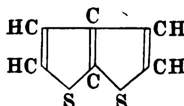
Acenaphten, $C_{12}H_{10}$, gleich $C_{10}H_6{<}\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}$ (1 : 8), welches sich im Steinkohlentheer findet. Farblose Prismen; Sm.-P. 95°, S.-P. 277°.

Anhang. Inden, Thiophten.

Eine dem Naphtalin ähnliche Constitution besitzen:



und



Inden, $= C_9H_8$

Thiophten, $= C_6H_4S_2$.

Ersteres erscheint als hervorgegangen aus der Verschmelzung eines Benzol- und eines Pentamethylenringes, letzteres analog aus zwei Thiophenringen. Das **Inden,** *Indonaphten*, ist im Steinkohlentheer vorhanden (*Krämer* und *Spilker*, B. **23**, 3276). Wasserhelles Oel vom S.-P. 180°, welches durch conc. Schwefelsäure verharzt wird. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol liefert es **Hydrinden,** C_9H_{10} (fl., S.-P. 176°). Salpetersäure oxydirt zu Phtalsäure. Auch sind viele Derivate desselben bekannt und synthetisch dargestellt (vgl. z. B. A. **247**, 129; B. **22**, 1830; **23**, 1881, 1887, R. 502).

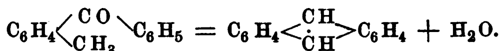
Thiophten entsteht aus Citronensäure durch Erhitzen mit Phosphortrisulfid und bildet ein Oel vom S.-P. 225° (B. **19**, 2444).

XXXII. Anthracen- und Phenanthrengruppe.

A. Anthracen.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$. (*Dumas* und *Laurent* 1832; *Fritzsche* 1857.) *Bildung*: 1. Bei den pyrogenen, zu Benzol und Naphtalin führenden Reactionen (S. 456) entsteht ausser diesen auch Anthracen.

2. Durch Erhitzen von o-Tolylphenylketon mit Zinkstaub (B. 7, 16; mit Bleioxyd entsteht Anthrachinon, s. u.):



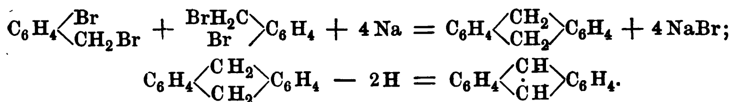
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right\rangle C_6H_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\\dot{C}H\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + H_2O.$$

3. Aus Benzylchlorid beim Erhitzen mit Wasser auf 200° (neben Dibenzyl, B. 7, 276):



$$4\,C_6H_5{-}CH_2Cl = C_{14}H_{10} + C_{14}H_{14} + 4\,HCl.$$

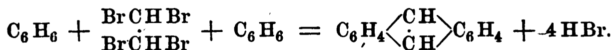
4. Aus o-Brombenzylbromid und Natrium in ätherischer Lösung; dabei entsteht zunächst Hydroanthracen, welches durch Oxydation (z. Th. spontan bei der Reaction) in Anthracen übergeht (B. **12**, 1965):



$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}Br\\CH_2Br\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}BrH_2C\\Br\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + 4\,Na = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + 4\,NaBr;$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 - 2H = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\\dot{C}H\end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

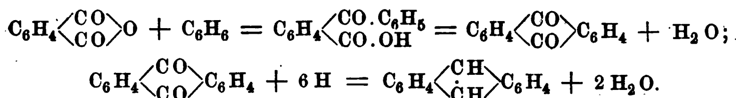
5. Beim Erhitzen von Benzol mit symmetrischem Tetrabromäthan und Aluminiumchlorid (B. **16**, 623):



$$C_6H_6 + \begin{matrix}BrCHBr\\Br\dot{C}HBr\end{matrix} + C_6H_6 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\\dot{C}H\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + 4\,HBr.$$

6. Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid entsteht *o-Benzoylbenzoësäure*, und hieraus durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd *Anthrachinon* (*Behr* und

v. Dorp, B. 7, 578), welches durch Reduction mit Zinkstaub Anthracen liefert:

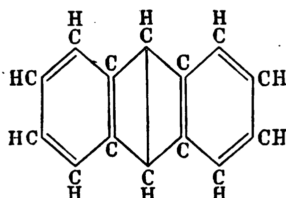


$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + C_6H_6 = C_6H_4\langle{}^{CO.C_6H_5}_{CO.OH} = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4 + H_2O;$$

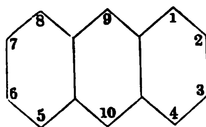
$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4 + 6H = C_6H_4\langle{}^{CH}_{CH}\rangle C_6H_4 + 2H_2O.$$

7. Aus Alizarin durch Zinkstaub s. S. 469.

Constitution. Nach obigen Bildungsweisen und nach seiner Beziehung zum Anthrachinon, dessen Constitution z. B. aus Bildungsweise 6. hervorgeht, enthält das Anthracenmolecül *zwei Benzolkerne*, C_6H_4, *welche durch eine* Gruppe C_2H_2 (*Mittelgruppe*) *mit einander verbunden sind.* Die Kohlenstoffatome dieser Mittelgruppe sind nach Bildungsweise 5. auch unter einander gebunden, und nehmen an jedem Benzolkern die *Ortho*-Stellung zu einander ein (nach Bildungsweise 2. und 6. an einem, nach 4. auch an dem anderen Benzolkern; weitere Beweise s. z. B. *v. Pechmann*, B. 12, 2124). Somit ist die Constitution des Anthracens die folgende (*Graebe* und *Liebermann*, A. Spl. 7, 313):



oder schematisch



Die beiden Kohlenstoffatome der Mittelgruppe bilden also mit den mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatomen der Benzolkerne einen neuen sechsgliedrigen Ring, so dass man das Anthracen auch als durch Verschmelzung dreier Benzolkerne hervorgegangen betrachten kann.

Für die Hydrirung gilt Analoges wie beim Naphtalin; es werden leicht zwei Wasserstoffatome bei 9 und 10 des Schemas addirt, die mittlere („Meso-") Gruppe zeigt dann mehr aliphatischen, die äusseren beiden Ringe ganz Benzolringcharakter.

Eigenschaften und Verhalten. Das Anthracen bildet farblose Tafeln von prächtig blauer Fluorescenz; es ist in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol und Aether, leicht in heissem Benzol löslich. Sm.-P. 213⁰, S.-P. über 360⁰. Giebt mit Pikrinsäure schöne rothe Nadeln einer additionellen Verbindung.

Wird durch Sonnenlicht in das (polymere?) Paraanthracen, $(C_{14}H_{10})_x$, verwandelt. Reductionsmittel führen es über in **Anthracen-**

hydrür, $C_{14}H_{12}$ (s. o. Bildungsweise 4.), weisse, in Alkohol leicht lösliche Tafeln, Sm.-P. 107⁰, welches unzersetzt siedet, aber durch Glühhitze, wie Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, Anthracen zurückbildet. Es hat die Constitution:

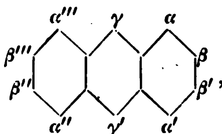


$$C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C_6H_4.$$

Bei weiterer Hydrirung entstehen $C_{14}H_{16}$ und schliesslich $C_{14}H_{24}$.

Derivate des Anthracens.

Isomere Monoderivate sind nach der Theorie je drei möglich, nämlich α-, β- und γ-Verbindungen:



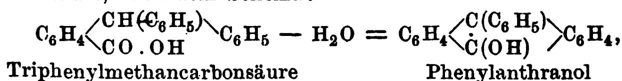
da im Schema auf v. S. $1=4=5=8=\alpha$, $2=3=6=7=\beta$, und $9=10=\gamma$ ist. Die bekannten Thatsachen stimmen hiermit vollkommen überein.

Die Stellung der eingetretenen Gruppe ergiebt sich meist aus dem Verhalten der betreffenden Substanz bei der Oxydation (z. B. wird die in γ-Stellung befindliche dabei eliminirt unter Bildung von Anthrachinon) oder aus der Synthese derselben (z. B. die des Alizarins z. Th. aus seiner Bildung aus Brenzcatechin und Phtalsäure).

Das Anthrachinon, $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$, in welchem die Wasserstoffatome 9 und 10 gegen Sauerstoff ersetzt sind, bildet nur je zwei isomere Monoderivate.

Isomere Biderivate können in sehr grosser Anzahl existiren. Uebersicht der wichtigsten Anthracenderivate s. f. S.

Von diesen Verbindungen entstehen die **Substitutionsproducte** direct; sie geben durch Oxydation Anthrachinon, enthalten daher das Halogen in γ-Stellung. Das **β-Anthramin** ist aus β-Anthrol und Ammoniak, das Anthrol aus Anthracensulfosäure und Kali, die letztere aus β-Anthrachinonmonosulfosäure durch Reduction erhalten worden. α-, β-Dioxyanthracene werden aus den Sulfosäuren durch Kalischmelze, die zwischen Hydroanthracen und Anthrachinon stehenden Körper Hydranthranol, Oxanthranol, Anthranol, Anthrahydrochinon (*Liebermann*) durch Reduction des Anthrachinons erhalten. Oxyanthracene scheinen auch im Theer vorzukommen. Die Phtalidine entstehen aus den Phtalinen (S. 451) durch concentrirte Schwefelsäure, nach dem Schema:



$$C_6H_4\langle{}^{CH(C_6H_5)}_{CO.OH}\rangle C_6H_5 - H_2O = C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5)}_{C(OH)}\rangle C_6H_4,$$

Triphenylmethancarbonsäure Phenylanthranol

Uebersicht über die wichtigsten Anthracenderivate.

$C_{14}H_9Cl$, $C_{14}H_8Cl_2$, $C_{14}H_8Br_2$ } Chlor-, Dichlor-, *Dibromanthracene* (γ)
$C_{14}H_9 . NO_2$ unbekannt

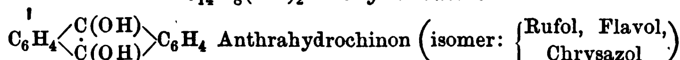
$C_{14}H_9 . NH_2$ *Anthramin* (β)
$C_{14}H_9 . SO_3H$ β-A.-Sulfosäure
$C_{14}H_8(SO_3H)_2$ { α- und β-Anthracendisulfosäure

$C_{14}H_9(OH)$ *Oxyanthracene*:

$C_6H_4{<}\frac{CH}{CH}{>}C_6H_3 . OH$ α, β } Anthrol | $C_6H_4{<}\frac{CH}{C(OH)}{>}C_6H_4$ Anthranol (γ)

$C_6H_4{<}\frac{CH_2}{CO}{>}C_6H_4$ Anthron, hydr.: $C_6H_4{<}\frac{CH_2}{CH(OH)}{>}C_6H_4$ Hydranthranol (γ)

$C_{14}H_8(OH)_2$ *Dioxyanthracene*:



$C_6H_4{<}\frac{C(OH)}{C(OH)}{>}C_6H_4$ Anthrahydrochinon (isomer: {Rufol, Flavol, Chrysazol})

$C_{14}H_8O_2$ *Anthrachinon*:

$C_{14}H_7O_2(SO_3H)$, $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$ } Anthrachinon-mono-, di-sulfos. | $C_6H_4{<}\frac{CH(OH)}{CO}{>}C_6H_4$ Oxanthranol

$C_{14}H_7O_2(OH)$ *Oxyanthrachinone*:

$C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH)$: α- = Erythrooxy-, β- = Oxyanthrachinon.

$C_{14}H_6O_2(OH)_2$ *Dioxyanthrachinone*:

$C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$: αβ = **Alizarin,** αα′ = Chinizarin, αβ′ = Purpuroxanthin etc.
$C_6H_3(OH)(CO)_2C_6H_3(OH)$: Anthraflavinsäure, Isanthraflavinsäure, Anthrarufin, Chrysazin etc.

$C_{14}H_5O_2(OH)_3$ *Trioxyanthrachinone*:

$C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$: αβα′ = **Purpurin.**
Isomer: Flavopurpurin, Anthrapurpurin etc.
Tetraoxyanthrachinone: Anthrachryson, Rufiopin.
Hexaoxyanthrachinon: Rufigallussäure.

$C_{14}H_9(CH_3)$ *Methylanthracene* | $C_{14}H_8(CH_3)_2$ Dimethylanthracene

$C_{14}H_9(C_6H_5)$ Phenylanthracen etc. | $C_{14}H_9(CO_2H)$ { *Anthracencarbonsäure* (α, β, γ)

$C_6H_4{<}\frac{CH_2}{CHR}{>}C_6H_4$ Alkylanthrahydrüre | $C_6H_4{<}\frac{CH_2}{CR(OH)}{>}C_6H_4$ Alkylhydranthranole

$C_6H_4{<}\frac{C(OH)}{C(C_6H_5)}{>}C_6H_4$ Phenylanthranol (*Phtalidine*) | $C_6H_4{<}\frac{CO}{C(C_6H_5) . OH}{>}C_6H_4$ Phenyloxanthranol (*Phtalideïne*)

(siehe übrigens B. **18**, 2150), und sind zu Phtalideïnen (z. B. Coeruleïn, S. 452) oxydirbar. γ-alkylirte Anthracene entstehen aus alkylirten Hydranthranolen (die man ihrerseits durch Alkali und Jodalkyl aus Hydranthranol darstellt) durch Wasserabspaltung, γ-Phenylanthracen aus Phenylanthranol (einem Phtalidin) durch Glühen mit Zinkstaub. (Isomere Alkylanthracene s. u.)

Besonders wichtig sind Anthrachinon und seine Oxyverbindungen.

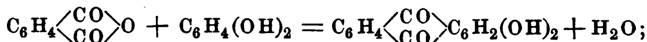
Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$ (*Laurent* 1834). Bildung s. o. Entsteht leicht durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäure in Eisessig; bildet sich auch bei der Destillation von benzoësaurem Kalk.

Glänzende gelbe, in heissem Benzol lösliche Prismen oder Nadeln von grosser Sublimationsfähigkeit und hoher Beständigkeit gegen Oxydationsmittel. Sm.-P. 285°. Jodwasserstoff bildet bei 150° Anthracen oder dessen Dihydrür. Schmelzendes Kali verwandelt es in Benzoësäure. Hat weniger Chinon- als Ketoncharakter (*Zincke*, *Fittig*); durch schweflige Säure wird es nicht reducirt und bildet mit Hydroxylamin ein Oxim.

Ist bromirbar, nitrirbar, sulfurirbar. Die **Anthrachinon-β-monosulfosäure** bildet gelbe Blättchen; von **Disulfosäuren** sind sowohl zwei aus Anthrachinon direct entstehende als auch zwei aus den Anthracendisulfosäuren durch Oxydation sich bildende bekannt.

Die Kalischmelze der Sulfosäuren führt nicht glatt zu den analogen Oxyverbindungen, vielmehr wird aus der Luft noch Sauerstoff aufgenommen, so dass die Monosulfosäuren Mono- und Dioxy-, die Disulfosäuren Di- und Trioxyanthrachinone liefern. In der Technik setzt man der Schmelze daher Kaliumchlorat hinzu. — Durch längeres Schmelzen mit Kali tritt Zersetzung zu Oxybenzoësäuren ein.

Oxyanthrachinone sind auch analog der für Anthrachinon geltenden synthetischen Bildungsweise 6. (S. 464) aus Phtalsäureanhydrid und Mono- oder Dioxybenzolen darstellbar (*Baeyer* und *Caro*, B. **7**, 968; **8**, 152), z. B.:



$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2(OH)_2 + H_2O;$$

mit Phenol entstehen so die zwei Oxyanthrachinone (gelbe Nadeln), mit Brenzcatechin (1,2) das Alizarin, mit Hydrochinon das Chinizarin u. s. f. — Weiter bilden sie sich aus den Chlor- und Brom-anthrachinonen durch Kalischmelze, und m-Oxybenzoësäure kann direct durch Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in Anthraflavinsäure (siehe Uebersicht) übergehen. Genaueres: A. **240**, 245.

Das **Alizarin**, $C_{14}H_8O_4$, ist der altbekannte schöne und wichtige Farbstoff der Krappwurzel (Rubia tinctorum) und ist in

derselben als (leicht zerfallendes) Glucosid (S. 506), Ruberythrinsäure ($C_{26}H_{28}O_{14}$), enthalten. Neben ihm findet sich in der Krappwurzel Purpurin. Die gegenwärtige (seit 1871) technische Darstellung des Alizarins aus Anthracen (*Gräbe* und *Liebermann*, *Caro*, *Perkin*, B. **3**, 359; A. **160**, 130) durch Vermittelung von Anthrachinonmonosulfosäure (s. v. S.) oder z. B. Dichloranthrachinon (s. o.) beruht auf der Beobachtung von *Gräbe* und *Liebermann* (1868, B. **1**, 49; A. Spl. **7**, 297), dass das Alizarin durch Glühen mit Zinkstaub zu Anthracen reducirt wird.

Prächtig glasglänzende, rothe Prismen oder Nadeln (sublimirt), Sm.-P. 289°; in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser wenig, aber als Phenol in Alkalien leicht (mit violettrother Farbe) löslich. Es bildet mit Metalloxyden unlösliche, gefärbte Verbindungen, „*Lacke*" (Thonerdelack, Zinnlack prächtig roth, Eisenlack schwarz-violett, Kalklack blau); die zu färbenden Zeuge werden durch vorheriges Beizen [mit Aluminiumacetat oder mit Tournantöl („Türkischroth-färberei") etc.] zur Fixirung des Farbstoffs vorbereitet.

Durch Reduction des Alizarins mit Ammoniak und Zinkstaub entsteht:

Anthrarobin, *Dioxyanthranol*, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\ \dot{C}H\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(OH)_2$ (S. 467),

ein gelblichweisses, durch Oxydation wieder in Alizarin übergehendes Pulver, welches wegen seiner reducirenden Eigenschaften gegen Hautkrankheiten angewandt wird.

Durch Stickstofftetroxyd wird Alizarin in einen rothgelben Farbstoff, **β-Nitroalizarin,** *Alizarinorange*, $C_{14}H_7(NO_2)O_4$, übergeführt; dieser giebt (nach der *Skraup*'schen Reaction, S. 484) mit Glycerin und Schwefelsäure das **Alizarinblau,** $C_{17}H_9NO_4$ (siehe Chinolin), einen ebenfalls werthvollen, blauen Farbstoff.

Auch **Purpurin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin** sind werthvolle Farbstoffe und werden technisch gewonnen.

Nach *v. Kostanecki* ist die Fähigkeit dieser Verbindungen, Beizen zu färben, an die Anwesenheit zweier in Ortho-Stellung befindlichen Hydroxyle geknüpft.

Den Anthracenfarbstoffen ist in seinen Eigenschaften verwandt der gelbe Farbstoff: **Galloflavin,** $C_{13}H_6O_9$, welcher durch Einwirkung von Luft auf eine alkalische Gallussäurelösung gewonnen wird (*Bohn* und *Gräbe*; B. **20**, 2327).

Homologe des Anthracens

(s. a. oben) sind im Steinkohlentheer enthalten, nämlich

Methylanthracen (CH_3 in α- oder β-), $C_{14}H_9.CH_3$ (dem Anthracen ähnlich, Sm.-P. 199^0, oxydirbar zu Methylanthrachinon) und

Dimethylanthracen, Sm.-P. 224 bis 225^0, von dem auch Isomere synthetisch dargestellt sind.

Die drei möglichen **Anthracenmonocarbonsäuren** und auch **Dicarbonsäuren** des Anthracens sind bekannt.

B. Phenanthren.

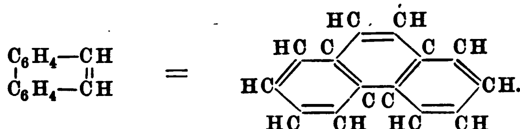
Phenanthren, $C_{14}H_{10}$ [*Fittig* und *Ostermayer* (1872); A. **166**, 361], ist im Steinkohlentheer als Begleiter des Anthracens enthalten. Farblose glänzende Blättchen (Tafeln), in Alkohol leichter als Anthracen (mit blauer Fluorescenz) löslich. Sm.-P. 103^0; S.-P. 340^0. Wird von jenem durch partielle Oxydation, welche Anthracen zuerst angreift, und Destillation getrennt. — Oxydationsmittel liefern Diphensäure (S. 437).

Bildung. 1. Auf pyrogenem Wege (Durchleiten durch glühende Röhren) aus Toluol, Stilben, Dibenzyl, o-Ditolyl.

2. Aus o-Brombenzylbromid und Na neben Anthracen (S. 464).

3. Bei der Destillation von Morphin über Zinkstaub.

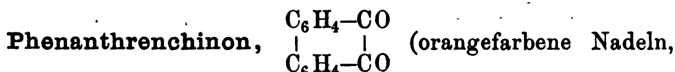
Constitution. Die Bildung des Phenanthrens aus o-Ditolyl, und seine Oxydirbarkeit zu Diphensäure, $\begin{array}{l}C_6H_4-CO_2H\\ \dot{C}_6H_4-CO_2H\end{array}$, zeigen, dass es ein *Diphenylderivat* ist, und an jedem Benzolkern ein Kohlenstoffatom gebunden enthält, welches (z. B. wegen seiner Bildung aus Stilben, $\begin{array}{l}C_6H_5-CH\\ C_6H_5-\ddot{C}H\end{array}$, welche der des Diphenyls aus Benzol völlig entspricht) mit dem entsprechenden anderen Kohlenstoffatom durch doppelte Bindung zusammenhängt. Da die Diphensäure eine Di-ortho-diphenyldicarbonsäure ist (*Schultz*, A. **196**, 1; **203**, 95), so ist auch das Phenanthren ein Diorthoderivat, und besitzt folgende Constitution:



Hiernach bilden die zwei CH-gruppen mit den mit ihnen verbundenen zweimal zwei Kohlenstoffatomen der beiden Benzolkerne des Diphenyls einen *neuen sechsgliedrigen Ring*, so dass das Phenanthren, ähnlich wie das Anthracen, auch als durch Verschmelzung dreier

Benzolkerne, oder auch eines Naphtalin- und eines Benzolkernes hervorgegangen betrachtet werden kann.

Auch vom Ph. leiten sich Substitutions- und Additionsproducte (z. B. ein Tetrahydrür), Nitro-, Amido-verbindungen, Sulfosäuren, Cyanderivate, Carbonsäuren und Oxyverbindungen ab. Ein Oxyphenanthren ist das **Phenanthrol**, eine Dioxyverbindung das **Phenanthrenhydrochinon**, $C_{14}H_8(OH)_2$, welches durch Oxydation in das (auch direct aus Phenanthren durch Chromsäure entstehende)



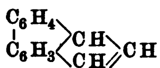
Phenanthrenchinon, $\begin{matrix} C_6H_4-CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4-CO \end{matrix}$ (orangefarbene Nadeln, Sm.-P. 200°, unzersetzt destillirbar), übergeht. Letzteres hat den Charakter eines Diketons, reagirt mit Hydroxylamin, Natriumsulfit etc., lässt sich aber durch schweflige Säure zum entsprechenden Hydrochinon reduciren. Ist geruchlos und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Giebt mit thiotolen-haltigem Toluol, Eisessig und Schwefelsäure eine blaugrüne Färbung, die nach dem Verdünnen mit violetter Farbe in Aether geht: „*Laubenheimer*'sche Reaction" (B. **17**, 1338).

C. Complicirtere Kohlenwasserstoffe.

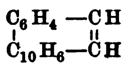
Fluoranthen, $C_{15}H_{10}$, **Pyren**, $C_{16}H_{10}$, **Chrysen**, $C_{18}H_{12}$, und **Reten**, $C_{18}H_{18}$, sind Kohlenwasserstoffe, welche man aus den über 360° siedenden Bestandtheilen des Steinkohlentheers isolirt hat. Phenanthren, Pyren und Fluoranthen finden sich auch im Stuppfett, einem Destillationsproduct der Quecksilbererze von Idria.

Weisse Blättchen, unzersetzt sublimirbar. Können durch Oxydation in zugehörige Ketone übergeführt werden.

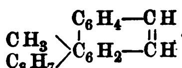
Constitution:



Fluoranthen



Chrysen



Reten

Constitution des Pyrens: *Bamberger*, A. **240**, 147.

Perhydroreten, $C_{18}H_{32}$, kommt als *Fichtelit* in der Natur vor.

Pyridinderivate, Alkaloide u. verwandte Körper.

Die seither besprochenen aromatischen Verbindungen leiten sich vom

Benzol, C_6H_6, Naphtalin, $C_{10}H_8$, Anthracen, $C_{14}H_{10}$ etc.

als Stammkohlenwasserstoffen ab.

Denselben reihen sich einige Gruppen sehr wichtiger stickstoffhaltiger Substanzen an, welche sich von den basischen Verbindungen:

Pyridin, C_5H_5N, *Chinolin*, C_9H_7N, *Acridin*, $C_{13}H_9N$ etc.

als Muttersubstanzen ableiten, und zwar in gleicher Weise wie jene vom Benzol etc., also durch Ersetzung von Wasserstoff gegen Halogen, NO_2, NH_2, SO_3H, OH, CH_3, CO_2H etc.

Die Zusammensetzungsdifferenz dieser Basen unter einander beträgt je C_4H_2, ist also dieselbe, wie zwischen obigen Stammkohlenwasserstoffen, von welchen man sie auch durch Austausch von CH gegen N abgeleitet denken kann:



$$C_6H_6 - CH + N = C_5H_5N.$$

So wie Naphtalin und Anthracen ihrerseits selbst Benzolderivate sind, so sind Chinolin und Acridin einerseits Benzolabkömmlinge, andererseits Derivate des *Pyridins* (s. u.); *letzteres* ist also die *Stammbase* der ganzen zu besprechenden Classe von Verbindungen.

Es kann in manchen Punkten mit dem Benzol verglichen werden:

1. Es besitzt wie das Benzol eine sehr grosse Beständigkeit. Es zeichnet sich vor diesem sogar durch eine grössere Indifferenz gegenüber Schwefelsäure, Salpetersäure und den Halogenen aus. Erstere wirkt erst bei sehr hoher Temperatur sulfurirend, Nitropyridine sind noch nicht bekannt, ebensowenig Jodpyridine; Chlor- und Bromderivate nur in beschränkter Zahl. Pyridin wird von Salpetersäure, Chromsäure oder Kaliumpermanganat nicht verändert, ebensowenig seine Carbonsäuren.

2. Das Verhalten seiner Derivate ist im Ganzen durchaus ähnlich dem der Benzolderivate. So werden seine Homo-

logen (auch Chinolin etc.) bei der Oxydation in Pyridincarbonsäuren übergeführt, und diese Carbonsäuren liefern bei der Destillation mit Kalk Pyridin (wie Benzoësäure Benzol).

3. Die Isomerieverhältnisse sind ganz ähnliche wie bei den Benzolderivaten. So ist die Zahl der isomeren Monoderivate des Pyridins gleich derjenigen der isomeren Biderivate des Benzols, = 3, die Zahl der Biderivate des Pyridins mit gleichen Substituenten gleich derjenigen der Benzolderivate C_6H_3XXX', gleich 6, u. s. f.

4. Die Reducirbarkeit der Molecüle ist eine analoge. Wie aus Benzol Hexahydrobenzol, so entsteht aus Pyridin (aber leichter) Hexahydropyridin = Piperidin, $C_5H_{11}N$; ferner — wie aus Naphtalin Tetrahydronaphtalin — aus Chinolin leicht Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N$, und aus Acridin leicht (Di)Hydroacridin, $C_{13}H_{11}N$ (analog Anthracendihydrür). Wie bei genannten Hydrüren der Benzolreihe ist einerseits weiterer Wasserstoffeintritt nicht ausgeschlossen, andererseits ist die Tendenz zur Rückbildung der Stammbasen vorhanden.

Demgemäss ist ihre *Constitution* eine derjenigen der Benzol-Kohlenwasserstoffe sehr *ähnliche* (Weiteres s. S. 474 und S. 486).

Im Gegensatz zu den neutralen Benzolkohlenwasserstoffen sind Pyridin etc. starke Basen, meist von durchdringendem Geruch; Pyridin ist in Wasser leicht, Chinolin wenig löslich. Sie destilliren (ev. sublimiren) unzersetzt, bilden mit Salz- oder Schwefelsäure meist leicht lösliche, mit Chromsäure schwer lösliche (oft charakteristische) Salze, mit Platinchlorid, Chlorgold, Mercurichlorid etc. meist schwer lösliche Doppelsalze u. s. f.

Als Basen sind sie tertiär, also z. B. nicht acetylirbar. Mit Jodmethyl vereinigen sie sich zu quaternären Verbindungen.

Pyridin und Chinolin wie viele ihrer Homologen sind sowohl im Steinkohlentheer (in diesem auch Acridin) wie im Knochentheeröl (oleum Dippelii animale) vorhanden und daraus durch Säuren abscheidbar. Sie sind indess daraus durch wiederholte Fractionirung grossentheils nicht chemisch rein zu erhalten. Zu ihrer Reindarstellung ist man daher oft auf synthetische Methoden angewiesen.

Chinolin- und auch Pyridinbasen entstehen durch Destillation der meisten in der Natur vorkommenden Alkaloide, z. B.

Chinin, Cinchonin, Strychnin, mit Kalihydrat etc., ihre Carbonsäuren durch Oxydation solcher Alkaloide. Hieraus ergiebt sich, dass die letzteren meist Pyridinderivate sind.

Die *Alkaloide* sind Pflanzenbasen von meist sehr intensiver giftiger oder heilkräftiger Wirkung, welche für die Medicin von grosser Bedeutung sind. Ein Theil derselben wird bei den Pyridinderivaten, ein anderer Theil, diejenigen, deren Beziehungen zum Pyridin noch wenig bekannt sind, im Anhange kurz besprochen werden.

Gewisse Alkaloide (z. B. das Caffeïn und das Cholin) gehören übrigens anderen Classen von Verbindungen an.

In neuerer Zeit pflegt man die Bezeichnung „Alkaloide" auf die vom Pyridin abstammenden Pflanzenbasen zu beschränken.

Uebersicht
über einige Pyridin- und Chinolinderivate.

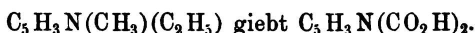
Pyridin	C_5H_5N	*Chinolin*	C_9H_7N
Chlorpyridin etc.	C_5H_4NCl	Chlorchinolin etc.	C_9H_6NCl
		Amidochinoline .	$C_9H_6N(NH_2)$
Pyridinsulfosäure	$C_5H_4N(SO_3H)$	Chinolinsulfosäuren	$C_9H_6N(SO_3H)$
Oxypyridine (3)	$C_5H_4N(OH)$	*Oxychinoline* . .	$C_9H_6N(OH)$
Methylpyridine (Picoline) (3)	$C_5H_4N(CH_3)$	*Methylchinoline* . (Chinaldin etc.)	$C_9H_6N(CH_3)$
Dimethylpyridine (Lutidine)	$C_5H_3N(CH_3)_2$	Dimethylchinoline	$C_9H_5N(CH_3)_2$
Trimethylpyrid.	$C_5H_2N(CH_3)_3$	Trimethylchinoline etc.	$C_9H_4N(CH_3)_3$
Propylpyridine .	$C_5H_4N(C_3H_7)$		
Pyr.-carbons. (3)	$C_5H_4N(CO_2H)$	*Chinolincarbons.* .	$C_9H_6N(CO_2H)$
Pyridindicarbs. (6)	$C_5H_3N(CO_2H)_2$	Chinolindicarbons.	$C_9H_5N(CO_2H)_2$
Picolincarbons. .	$C_5H_3N(CH_3)(CO_2H)$	Chinaldincarbons. .	$C_9H_5N(CH_3)CO_2H$
Dipyridin . . .	$C_{10}H_{10}N_2$	Dichinolin	$C_{18}H_{14}N_2$
Dipyridyl . . .	$C_5H_4N—C_5H_4N$	Dichinolylin . . .	$C_9H_6N—C_9H_6N$
Phenylpyridine .	$C_5H_4N(C_6H_5)$	Phenylchinoline .	$C_9H_6N(C_6H_5)$
Piperidin . . .	$C_5H_{11}N$	*Tetrahydrochinolin*	$C_9H_{11}N$

XXXIII. Pyridingruppe, $C_nH_{2n-5}N$.

Die Pyridingruppe umfasst das Pyridin selbst nebst seinen Homologen, Carbonsäuren und deren näheren Derivaten.

Die aus dem Steinkohlentheer- und Thieröl gewonnenen Homologen des Pyridins sind als Picolin (C_6H_7N), Lutidin (C_7), Collidin (C_8), Parvolin (C_9), Corindin (C_{10}) etc. bezeichnet worden; die auf diese Formeln der empyrischen Analyse nach stimmenden Fractionen repräsentiren aber keine chemischen Individua, sondern sind noch Gemische von isomeren und zum Theil homologen Basen.

Alle Pyridinhomologen unterscheiden sich vom Pyridin selbst, wie die Benzolhomologen vom Benzol, durch ihre leichte Oxydirbarkeit zu Carbonsäuren des Pyridins:



$$C_5H_3N(CH_3)(C_2H_5) \text{ giebt } C_5H_3N(CO_2H)_2.$$

Bildung. 1. Pyridinbasen entstehen durch trockene Destillation mancher stickstoffhaltigen organischen Substanzen und sind daher im Steinkohlentheer etc. vorhanden.

2. Durch Destillation von Cinchonin mit Kali entsteht neben anderen Producten Lutidin.

3. Aus seinen Homologen entsteht Pyridin durch Oxydation zu Carbonsäuren, und Abspaltung der Kohlensäure aus diesen (s. o.).

3[a]. Aus Chinolin erhält man Pyridin durch Oxydation des ersteren zu Chinolinsäure, $C_5H_3N(CO_2H)_2$, und Abspaltung der Carboxylgruppen.

4. Durch Destillation von Acroleïnammoniak (S. 147) entsteht β-Methylpyridin, analog aus Crotonaldehydammoniak oder Aldehydammoniak (S. 146) Collidin (*Baeyer*, A. **155**, 283, 297).

4[a]. Erhitzen von Glycerin mit Acetamid und Phosphorsäureanhydrid liefert β-Methylpyridin.

5. Durch Erhitzen von Aethylidenchlorid (-bromid) mit alkoholischem Ammoniak entsteht Aldehydin, $C_8H_{11}N$.

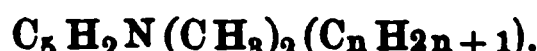
6. Beim Erwärmen von Acetessigester mit Aldehydammoniak entsteht der „*Dihydrocollidindicarbonsäureester*“:

$$2\,C_6H_{10}O_3 + CH_3.CHO + NH_3 = C_5N(H)_2(CH_3)_3(CO_2R)_2 + 3\,H_2O,$$

d. i. ein zweifach hydrirter Trimethylpyridindicarbonsäureäthylester. Dieser verliert durch Einwirkung von salpetriger Säure die zwei

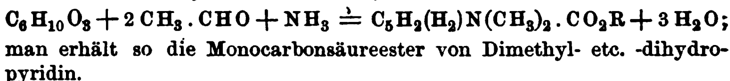
„Hydro-" Wasserstoffatome und bildet *Collidindicarbonsäureester*, $C_5N(CH_3)_3(CO_2R)_2$, aus welchem durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung *Collidin* entsteht.

Verwendet man statt Aldehydammoniak die Ammoniakverbindungen anderer Aldehyde, so erhält man analog Basen von der Formel



$$C_5H_2N(CH_3)_2(C_nH_{2n+1}).$$

In obiger Reaction kann auch ein Molecül Acetessigester durch ein Molecül Aldehyd ersetzt werden, z. B.:



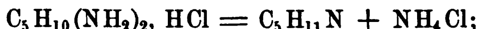
$$C_6H_{10}O_3 + 2\,CH_3.CHO + NH_3 \doteq C_5H_2(H_2)N(CH_3)_2.CO_2R + 3\,H_2O;$$

man erhält so die Monocarbonsäureester von Dimethyl- etc. -dihydropyridin.

Wichtige synthetische Methode (*Hantzsch*, A. **215**, 1 etc.).

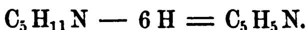
7. Durch Erhitzen von Pyrrolkalium, C_4H_4NK, mit Chloroform entsteht Chlorpyridin, C_5H_4ClN; mit Methylenchlorid Pyridin.

8. Aus salzsaurem Pentamethylendiamin, $C_5H_{10}(NH_2)_2$, entsteht durch rasches Erhitzen *Piperidin* (*Ladenburg*, B. **18**, 2956, 3100):



$$C_5H_{10}(NH_2)_2, HCl = C_5H_{11}N + NH_4Cl;$$

aus Piperidin resultirt alsdann Pyridin durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 300^0 (*Königs*):



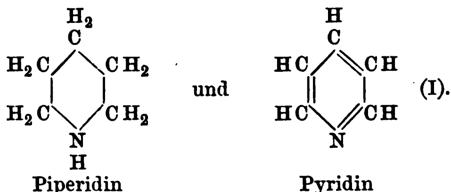
$$C_5H_{11}N - 6\,H = C_5H_5N.$$

9. Die Amide der Citronensäure, z. B. das Monamid, $C_6H_7O_6(NH_2)$, liefern beim Erhitzen mit Schwefelsäure die Citrazinsäure (Dioxypyridin-γ-carbonsäure, *Hofmann*); die Acetondicarbonsäure Trioxypyridin (B. **19**, 2694).

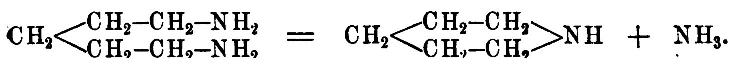
10. Manche Verbindungen der *Pyron*gruppe (S. 483) gehen durch Einwirkung von Ammoniak in Pyridinderivate über.

11. Die *Homologen* des Pyridins entstehen aus letzterem durch Erhitzen mit Alkyljodid auf 300^0 (*Ladenburg*); analog der Bildung von Toluidin aus Methylanilin.

Constitution. Die Constitution des Piperidins und Pyridins wird durch folgende Formeln ausgedrückt (*Körner* 1869):



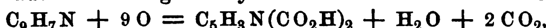
Diejenige des Piperidins folgt aus seiner Bildung aus Pentamethylendiamin (s. o. Bildungsweise 8):



Das *Piperidin* enthält daher einen *sechsgliedrigen Ring* von *fünf Methylengruppen* und *einer Imidgruppe*, und ist ein vollkommenes Analogon des Hexamethylens. Es wird hiernach als *Pentamethylenimin* bezeichnet.

Die Constitution des Pyridins folgt:

1. aus seiner nahen Beziehung zum Piperidin;
2. aus der Bildung von Pyridindicarbonsäure aus Chinolin (s. o.):

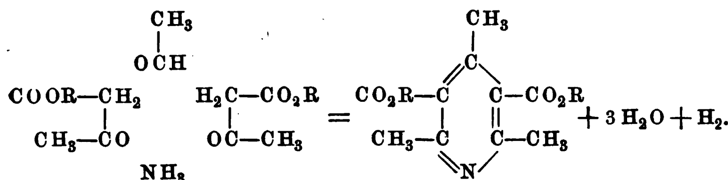


$$C_9H_7N + 9\,O = C_5H_3N(CO_2H)_2 + H_2O + 2\,CO_2,$$

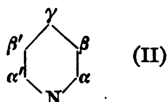
im Verein mit den die Constitution des Chinolins erweisenden Thatsachen (s. S. 486);

3. aus der völligen Uebereinstimmung der beobachteten Isomerieverhältnisse mit der Theorie (s. u.);
4. aus dem beobachteten Uebergang von Aethylpyridin in Aethylbenzol beim Erhitzen von Pyridin mit Jodäthyl (Ann. 247, 14).

Die Bildung des Collidindicarbonsäureesters (S. 475) vollzieht sich hiernach folgendermaassen (B. 18, 1744):



Es sind je *drei isomere Monoderivate* des *Pyridins* bekannt (S. 473). Dies stimmt damit überein, dass man das Pyridin als eine Art Monoderivat des Benzols betrachten kann (CH ist gegen N ersetzt); die Monoderivate des Pyridins sind daher vergleichbar mit den Benzolbiderivaten, und ihre Zahl also drei. Man bezeichnet dieselben an der Hand des folgenden Pyridinschemas:



(II)

als α-, β- und γ- *Derivate* des Pyridins.

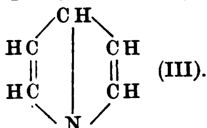
Zur *Ermittelung* des *chemischen Orts* einer vorhandenen Gruppe sucht man dieselbe gegen Carboxyl auszutauschen; erhält man Picolinsäure (s. u.), so steht sie in α-, erhält man Nicotinsäure oder Isonicotinsäure (s. u.), so steht sie in β- resp. γ-Stellung, dem entsprechend, dass man in diesen Säuren die α-, β- oder γ-Stellung des

Carboxyls durch besondere Beweise festgestellt hat (s. Monatsh. f. Chemie **1**, 800; **4**, 436, 453, 595; B. **17**, 1518; **18**, 2967; **19**, 2432).

Biderivate des Pyridins mit gleichen Substituenten können in *sechs isomeren Formen* existiren. Thatsächlich sind z. B. die sechs Dicarbonsäuren bekannt ($\alpha\alpha'$-, $\alpha\beta$-, $\alpha\gamma$-, $\alpha\beta'$, $\beta\gamma$- und $\beta\beta'$-, s. S. 481).

Das obige Pyridinschema (II) hat vor (I) den Vorzug, dass es nur die Idee der ringförmigen Bindung der fünf Kohlenstoffatome und des Stickstoffs ausdrückt, ohne speciell auf die Bindungsart der jedesmaligen vierten Affinität der Kohlenstoffatome und der dritten Affinität des Stickstoffs einzugehen (analog dem Sechseckschema des Benzols).

Ausser der *Körner*'schen Formel wird neuerdings auch oft die folgende in Betracht gezogen (*Dewar* 1871):



Zu beachten ist die Isomerie von Picolin, C_6H_7N, und Anilin, $C_6H_5 . NH_2$, die sich bei den Homologen wiederholt.

Pyridin.

Das **Pyridin,** C_5H_5N (*Anderson* 1851), wird aus dem Steinkohlentheer dargestellt und ist chemisch rein durch Erhitzen seiner Carbonsäuren mit Kalk zu erhalten. Es findet sich im käuflichen Ammoniak. Farblose, intensiv und charakteristisch riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit vom S.-P. 115°. Bildet ein schwer lösliches Ferrocyanat, das zu seiner Reinigung dienen kann. Findet als Mittel gegen Asthma Verwendung; dient ferner zur Denaturirung des Alkohols. Durch Eintragen von Natrium in seine heisse alkoholische Lösung wird Wasserstoff gebunden unter Entstehung von Piperidin (B. **17**, 315, *Ladenburg*, s. S. 481).

Starkes Erhitzen mit Jodwasserstoff führt in Normal-Pentan über.

Die Ammoniumjodide, z. B. C_5H_5N, CH_3J, geben beim Erwärmen mit Kali einen charakteristischen stechenden Geruch, welcher zum *Nachweis* von Pyridinbasen verwendet werden kann und auf der Bildung von **Dihydromethylpyridin,** $C_5H_4 . H_2 . N(CH_3)$, beziehungsweise Dihydroalkylpyridin beruht (*Hofmann*, B. **14**, 1497).

Durch Einwirkung metallischen Natriums wird Pyridin polymerisirt zu **Dipyridin,** $C_{10}H_{10}N_2$ (Oel, S.-P. 286 bis 290°), unter gleichzeitiger Bildung des dem Diphenyl (S. 435) entsprechenden **γ-Dipyridyls,** $C_5H_4N—C_5H_4N$, $= C_{10}H_8N_2$ (lange Nadeln, Sm.-P. 114°), welche beide durch Oxydation Isonicotinsäure geben. Auch ein isomeres **m-Dipyridyl** ist dargestellt; es giebt durch Oxydation Nicotinsäure.

Das Pyridin ist bromirbar, nicht nitrirbar; aber sulfurirbar, unter Bildung von **β-Pyridinsulfosäure**, $C_5H_4N.(SO_3H)$, aus welcher man (durch Cyankalium) **β-Cyanpyridin**, $C_5H_4N.CN$, und (durch Kalischmelze) β-Oxypyridin darstellen kann.

Die drei **Oxypyridine, „Pyridone"**, $C_5H_4N(OH)$ (α-, β-, γ-), sind zumal aus den Oxypyridincarbonsäuren durch Abspaltung von Kohlensäure darstellbar. α-: Sm.-P. 107°, β-: Sm.-P. 124°, γ-: Sm.-P. 148°. Sie haben den Charakter von Phenolen, und werden durch Eisenchlorid roth resp. gelblich gefärbt. Aehnlich wie beim Phloroglucin ist bei ihnen ausser der tertiären Form noch eine secundäre Form zu berücksichtigen; erstere erinnert an die Lactame, letztere an die Lactime (S. 414). Z. B. kommt für das γ-Oxypyridin weniger die „Phenol"-Formel $C_2H_2\langle{}^{C(OH)}_{N}\rangle C_2H_2$, als die „Pyridon"-Formel $C_2H_2\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_2H_2$ in Betracht, welche ein *Ketodihydropyridin* vorstellt. Man kennt die beiden aus diesen Formen durch Austausch von H (des OH resp. NH) gegen CH_3 hervorgehenden Methylderivate, das **Methoxypyridin** und das **Methylpyridon** (M. f. Ch. **6**, 307, 320).

Trioxypyridin, $C_5H_5NO_3$. Durch Condensation von Acetondicarbonsäureester mit Ammoniak entsteht das **Glutazin**, $C_5H_6N_2O_2$ (farblose, alkalilösliche Tafeln), welches durch kochende Salzsäure in Ammoniak und Trioxypyridin (mikroskopische, gelbliche Prismen oder Nadeln) verwandelt wird. (Constitution: B. **20**, 2655; s. a. B. **19**, 2694.)

Homologe des Pyridins (vergl. *Ladenburg*, A. **247**, 1).

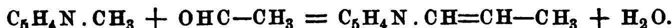
Methylpyridine, $C_5H_4N(CH_3)$, **Picoline**. Die Picoline sind alle drei im Thieröl und im Steinkohlentheer enthalten. Die β-Verbindung entsteht aus Acroleïnammoniak (S. 147); aus Strychnin durch Erhitzen mit Kalk; ferner als Nebenproduct beim Destilliren von salzsaurem Trimethylendiamin. Unangenehm durchdringend riechende, dem Pyridin sehr ähnliche Flüssigkeiten, welche durch Oxydation α-, β- oder γ-Pyridincarbonsäure geben.

α-: S.-P. 129°; β-: S.-P. 142°; γ-: S.-P. 142 bis 144°.

Aethylpyridine, $C_5H_4N(C_2H_5)$, sind bekannt; die α-Verbdg. wird durch Abbau des Tropins erhalten. S.-P. 148°.

Propyl- und **Isopropylpyridine**, $C_5H_4N(C_3H_7)$, sind wegen ihrer nahen Beziehung zum Coniin genauer untersucht worden. Darstellung nach S. 476, 11. Das **Conyrin**, $C_8H_{11}N$ (fl., S.-P. 166 bis 168°), welches durch Erhitzen von Coniin, $C_8H_{17}N$, mit Zinkstaub entsteht und mit Jodwasserstoff erhitzt wieder Coniin liefert, ist α-Normalpropylpyridin.

α-**Allylpyridin,** $C_5H_4N(C_3H_5)$, entsteht durch Erhitzen von *α*-Picolin mit Aldehyd:



$$C_5H_4N.CH_3 + OHC{-}CH_3 = C_5H_4N.CH{=}CH{-}CH_3 + H_2O.$$

Durch Reduction geht es in (inactives) Coniin über. S.-P. 189 bis 190⁰.

Dimethylpyridine, $C_5H_3N(CH_3)_2$, **Lutidine.** Im Knochenöl und im Theeröl sind drei Lutidine nachgewiesen worden. Ueber synthetische Bildung s. S. 475. Das *α*-*γ*-Lutidin hat den S.-P. 157⁰, die *α*-*α'*-Verbindung den S.-P. 142 bis 143⁰; die *β*-*β'*-Verbindung den S.-P. 169 bis 170⁰.

Collidine, $C_8H_{11}N$ (isomer den Propylpyridinen). Im Knochenöl. Aus Cinchonin und Kali erhalten. Das aus Acetessigester und Aldehydammoniak (S. 476) entstehende Collidin (*α*-*α'*-*γ*) siedet bei 171 bis 172⁰. Das „**Aldehydin**“ (aus Aldehyd, S. 475) ist *β'*-Aethyl-*α*-Methyl-pyridin (B. **21**, 294).

α- und *β*-**Phenylpyridin,** $C_5H_4N(C_6H_5)$, sind analog dem Diphenyl. Vgl. M. f. Ch. **4**, 456, 473.

Carbonsäuren des Pyridins (vergl. *Weber*, A. **241**, 1).

Sämmtliche theoretisch möglichen Carbonsäuren sind dargestellt.

Pyridinmonocarbonsäuren, $C_5H_4N(CO_2H)$, entstehen durch Oxydation aller Pyridinderivate, welche nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette enthalten, also von Methyl-, Propyl-, Phenyl- etc. -pyridin; ferner aus den Pyridindicarbonsäuren durch Austritt eines Carboxyls (wie Benzoësäure aus Phtalsäure). Hierbei wird von den beiden Carboxylen zunächst das dem Stickstoff näher stehende eliminirt. Die Nicotinsäure entsteht auch durch Oxydation des Nicotins. Sie vereinigen in sich den Charakter des basischen Pyridins und einer Säure, und sind daher dem Glycocoll vergleichbar; mit Salzsäure etc. entstehen Salze, mit Mercurichlorid, Platinchlorid etc. Doppelsalze, aber andererseits bilden sie auch als Säuren Salze, unter denen oft die Kupfersalze zur Abscheidung von Werth sind:

Constitution: *Skraup* und *Cobenzl*, Monatsh. f. Ch. **4**, 436.

α-Säure = **Picolinsäure,** Sm.-P. 135⁰, Nadeln;
β- „ = **Nicotinsäure,** „ 231⁰, „ ;
γ- „ = **Isonicotinsäure,** „ 309⁰ (im Rohr), Nadeln.

Die *α*- und *β*-Säure (wie auch die *β*-*γ*-Dicarbonsäure) vermögen eigenthümlicher Weise bei der Einwirkung von Natriumamalgam ihren Stickstoff leicht (als Ammoniak) abzugeben und gehen dabei in Säuren der Fettreihe über (*Weidel*).

Die Pyridin-mono- und -dicarbonsäuren, welche ein Carboxyl in α-Stellung enthalten, geben mit Eisenvitriol eine rothgelbe Färbung (*Skraup*).

Eine längere Seitenkette enthält die

α-Pyridylacrylsäure, $C_5H_4N—CH{=}CH—CO_2H$, und die entsprechende

α-Pyridyl-β-Milchsäure, $C_5H_4N—CH(OH)—CH_2—CO_2H$, welche synthetisch zugänglich und als Muttersubstanzen des Cocaïns bemerkenswerth sind (B. **23**, 219).

Pyridindicarbonsäuren, $C_5H_3N(CO_2H)_2$. Schmelzpunkte:

α-β- =	**Chinolinsäure**	ca. 190°	α-β'- =	*Isocinchomeronsäure*	236°
α-γ- =	**Lutidinsäure**	235°	β-β'- =	*Dinicotinsäure*	323°
α-α'- =	*Dipicolinsäure*	226°	β-γ- =	*Cinchomeronsäure*	258°.

Die Chinolinsäure, das Analogon der Phtalsäure (glänzende kurze Prismen), entsteht durch Oxydation des Chinolins wie erstere aus Naphtalin; die Cincho- und Isocinchomeronsäure durch Oxydation von Cinchonin und Chinin. Für die Chinolinsäure folgt aus ihrer obigen Bildungsweise die Constitution α-β-.

Desgleichen sind *Pyridintricarbonsäuren*, $C_5H_2N(CO_2H)_3$, durch Oxydation von Chinin, Cinchonin (**Carbocinchomeronsäure**), von Berberin (**Berberonsäure**) etc. erhalten worden.

Die **Pyridinpentacarbonsäure** (aus Collidindicarbonsäure) hat keine basischen Eigenschaften mehr. Sie verliert leicht Kohlensäure.

Oxypyridincarbonsäuren entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf manche Pflanzensäuren, besonders auf Carbonsäuren von Derivaten des Pyrons (S. 483). So geht die aus Aepfelsäure darstellbare Cumalinsäure durch Ammoniak über in

α'-Oxy-β-nicotinsäure, $C_5H_3N(OH)(CO_2H)$, farblose Krystalle vom Sm.-P. 303°. Analog entsteht

γ-Oxydipicolinsäure, $C_5H_2N(OH)(CO_2H)_2$, aus Chelidonsäure (S. 483) durch Ammoniak.

Bei der Entstehung der Alkaloide aus Pflanzensäuren dürften ähnliche Vorgänge stattfinden.

Citrazinsäure, = α-α-Dioxy-isonicotinsäure: s. S. 476.

Hydroderivate des Pyridins.

Der Theorie nach können Hexa-, Tetra- und Di-hydropyridine existiren. Erstere nennt man allgemein „*Piperidine*“, z. B. Pipecoline, $C_5H_{10}N(CH_3)$, Lupetidine, $C_5H_9N(CH_3)_2$, Copellidine, $C_5H_8N(CH_3)_3$.

Die Tetra-hydroverbindungen, „*Piperideïne*“, entstehen aus Piperidinen durch Einwirkung von Brom und Natronlauge, z. B. **α-Pipecoleïn,** $C_6H_{11}N$ (*Ladenburg*, B. **20**, 1645), und verschiedene isomere **Coniceïne,** $C_8H_{15}N$ (aus Coniin).

Dihydromethylpyridin: siehe S. 478.

Dihydrocollidindicarbonsäure: siehe S. 475

Piperidin, $C_5H_{11}N$ (*Werthheim*, *Rochleder*, 1850).

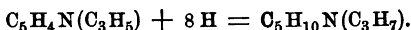
Findet sich in Verbindung mit Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$ (S. 424), im Pfeffer, in Form des Alkaloids **Piperin,** $C_{17}H_{19}NO_3, = C_5H_{10}N—C_{12}H_9O_3$, Piperylpiperidin (Prismen, Sm.-P. 129°), aus dem es durch Kochen mit Kali dargestellt werden kann.

Bildung aus Pyridin und aus Pentamethylendiamin s. S. 476.

Das Piperidin ist eine farblose Flüssigkeit, in Wasser und Alkohol leicht löslich (S.-P. 106°), von eigenthümlichem pfefferartigem Geruch und von stark basischen Eigenschaften. Bildet krystallisirte Salze. Es ist ein secundäres Amin; sein Imidwasserstoff ist ersetzbar gegen Alkyl und Säureradicale. Beim Ueberleiten der mit Alkohol gemischten Dämpfe über Zinkstaub entstehen homologe (äthylirte) Piperidine. Verhalten des Piperidins gegen Jodmethyl: s. u.

Coniin, *rechtsdrehendes α-Normalpropylpiperidin*, $C_8H_{17}N$, $= C_5H_{10}N(C_3H_7)$, ist das giftige Princip des Schierlings (Conium Maculatum). Farblose, betäubend riechende Flüssigkeit, S.-P. 167°, in Wasser ein wenig löslich. Rechtsdrehend. Jodwasserstoff reducirt in starker Hitze zu Normal-Octan, Salpetersäure oxydirt zu Buttersäure, Kaliumpermanganat zu Picolinsäure (daher α-Stellung).

Synthetisch ist es von *Ladenburg* aus α-Allylpyridin (S. 480) durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten worden (B. **19**, 2578):



$$C_5H_4N(C_3H_5) + 8\,H = C_5H_{10}N(C_3H_7).$$

Hierbei entsteht zunächst optisch-inactives α-Normalpropylpiperidin, welches sich durch Krystallisation des weinsauren Salzes in Coniin (Rechtsconiin) und ein diesem höchst ähnliches **Linksconiin** spaltet. Die Beziehung dieser beiden Basen zu einander und zur inactiven Modification ist dieselbe wie die der Rechts- zur Linksweinsäure und dieser beiden zur Traubensäure (s. B. **19**, 2578). Bei anderen α-Alkylpiperidinen bestehen analoge Verhältnisse (A. **247**, 64, 80 ff.).

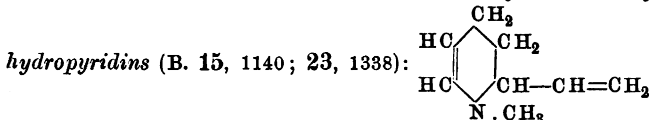
Als secundäre Basen liefern Piperidin wie Coniin durch Methylirung zunächst tertiäre Basen, **Methylpiperidin** resp. **-coniin,** z. B. $C_5H_{10}N(CH_3)$. Diese vereinigen sich wieder mit Jodmethyl; die entstehenden Ammoniumjodide sind in Oxydhydrate überführbar; letztere zerfallen aber bei der Destillation nicht rückwärts, sondern geben **Dimethylpiperidin,** $C_5H_9N(CH_3)_2$, resp. **Dimethylconiin,** $C_8H_{15}N(CH_3)_2$, indem Sprengung des Ringes eintritt.

Werden diese wieder mit Jodmethyl verbunden, so entstehen Ammoniumjodide, welche durch Destilliren mit Alkali den Stickstoff als Trimethylamin abspalten und die Kohlenwasserstoffe Piperylen, C_5H_8, resp. Conylen, C_8H_{14} (S. 65), liefern (*Hofmann*, B. **14**, 660; *Ladenburg*, B. **16**, 2058).

Tropin, *α-Oxäthyl-methyltetrahydropyridin*, $C_8H_{15}NO$, gleich $C_5H_3 . H_4 . (C_2H_4 . OH)'—N(CH_3)$, entsteht durch Spaltung des Atropins

mittelst Barytwasser. Tafeln, Sm.-P. 62⁰, S.-P. 229⁰. Base. Constit.: B. **15**, 1028; **20**, 1647; **22**, 2583; **23**, 1780. Concentrirte Salzsäure führt es über in

Tropidin, $C_8H_{13}N$, eine ölförmige Base vom S.-P. 162⁰. Dieselbe entsteht auch aus Anhydroecgonin durch Kohlensäureabspaltung. Es hat die Constitution eines am Stickstoff methylirten *α-Vinyl-tetrahydropyridins* (B. **15**, 1140; **23**, 1338):

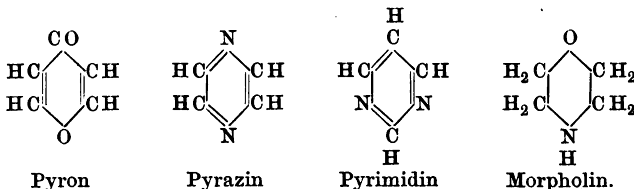


Ein *Hexahydrodipyridyl* ist das

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, $= C_{10}H_8(H_6)N_2$, der giftige Bestandtheil des Tabaks und der Tabakspflanze. Oelige, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, starke, zweiwerthige Base von betäubendem Geruch, in Wasserstoffgas unzersetzt destillirbar, sich an der Luft schnell bräunend. S.-P. etwa 250⁰.

Giebt durch Wasserstoffabspaltung Isodipyridyl, $C_{10}H_8N_2$ (siehe S. 478), durch Wasserstoffzufuhr **Dipiperidyl,** $C_{10}H_{20}N_2$. Die beiden bekannten (p- und m-) Dipyridyle liefern bei der Hydrirung zwei dem Nicotin isomere Basen, Isonicotin und Nicotidin. Durch Permanganat giebt das Nicotin Nicotinsäure; die beiden dasselbe bildenden Pyridinreste sind daher an der β-Stelle verbunden.

Anhang: Pyrongruppe: Pyrazine; Pyrimidine; Morpholine.



Pyron Pyrazin Pyrimidin Morpholin.

1. **Pyron,** *Pyrokoman*, $C_5H_4O_2$, eine neutrale Verbindung vom Sm.-P. 32⁰ und S.-P. 210 bis 215⁰, ist die Muttersubstanz folgender Verbindungen:

Komansäure und **Cumalinsäure,** $C_5H_3O_2(CO_2H)$, **Chelidonsäure,** $C_5H_2O_2(CO_2H)_2$, **Mekonsäure,** $C_5HO_2(OH)(CO_2H)_2$, der **Pyromekonsäure,** $C_5H_3O_2(OH)$ u. a. S. Die *Chelidonsäure* findet sich im Schöllkraut und ist durch Kohlensäureabspaltung in Komansäure und Pyron überführbar. Die *Mekonsäure* ist im Opium enthalten und geht durch Kohlensäureabspaltung in Pyromekonsäure über. Die *Cumalinsäure* entsteht aus Aepfelsäure nach S. 244. Diese Verbindungen tauschen bei Behandlung mit Ammoniak ein Sauerstoffatom gegen Stickstoff aus unter Bildung von Pyridinderivaten (s. z. B. B. **17**, 2384). — Synthesen derartiger Substanzen: B. **19**, 19; **20**, 154; A. **257**, 253.

2. **Pyrazin,** *Aldin*, $C_4H_4N_2$. Derivate dieser hypothetischen Verbindung sind die *Ketine*, z. B. **Ketin,** = *Dimethylpyrazin*, $C_4H_2(CH_3)_2N_2$, welches durch Reduction des Isonitrosoacetons resp. durch Condensation des Amidoacetons erhalten wird (S. 152; B. **15**, 3073; **19**, 2524; **21**, 19). Dasselbe bildet ein intensiv narkotisch riechendes Oel vom S.-P. 170 bis 180° und stark basischem Charakter.

„*Piperazine*" nennt man die Hexahydropyrazine. Ihr einfachster Repräsentant ist das Diäthylendiamin (S. 204).

3. **Pyrimidin,** *Miazin*. Von dieser (unbekannten) Stammsubstanz leiten sich ab die sog. **Kyanmethine,** welche durch Polymerisation der Nitrile entstehen, und eine Reihe von Verbindungen, welche durch Einwirkung von Acetessigester auf Amidine sich bilden; ferner das Alloxan (S. 285). Vergl. *E. v. Meyer*, J. pr. Ch. **39**, 188, 262; *Pinner*, B. **18**, 759, 2845.

4. **Morpholin,** C_4H_9NO. Ein Methylderivat dieser Base, das **Methylmorpholin,** $(CH_3)N{<}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}O$, entsteht aus dem *Dioxäthyl-amin*, $NH{<}^{CH_2-CH_2.OH}_{CH_2-CH_2.OH}$ (S. 202), durch Methylirung, und darauf folgendes Erhitzen mit Salzsäure und dann Alkali (indirecte Wasserentziehung). Flüssige Base vom S.-P. 117°, die physicalisch und chemisch an Methylpiperidin erinnert. In Wasser leicht löslich (*Knorr*, B. **22**, 2081). Morpholin scheint die Stammsubstanz des Morphins zu sein.

XXXIV. Chinolin- und Acridingruppe.

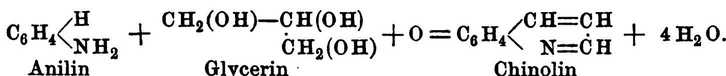
A. Chinolingruppe, $C_nH_{2n-11}N$.

Die Chinolingruppe umfasst das Chinolin, seine Substitutionsproducte, Homologen, Carbonsäuren etc., welche alle in ihrem Verhalten an die bezüglichen Verbindungen der Pyridingruppe erinnern. Vergl. die Uebersicht S. 474.

Das Chinolin verhält sich zum Pyridin wie das Naphtalin zum Benzol (s. u. Constitution).

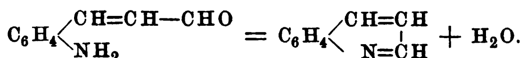
Bildung. 1. Durch trockene Destillation stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, und aus Alkaloiden nach S. 473. Das Cinchonin liefert beim Erhitzen mit Kali Chinolin (*Gerhardt* 1842), das Chinin Methoxychinolin (S. 488).

2. Durch Erhitzen von Anilin mit Glycerin und Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol entsteht *Chinolin* (*Skraup*, B. **14**, 1002; M. f. Ch. **1**, 316; **2**, 141):

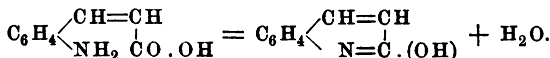


Das Nitrobenzol wirkt nur als Oxydationsmittel. Als Zwischenproduct bei dieser Reaction ist Acroleïn anzunehmen, welches mit Anilin zunächst zu Acroleïnanilin, $C_6H_5.N{=}CH{-}CH{=}CH_2$, zusammentritt. Die Homologen und Analogen des Anilins liefern bei entsprechender Reaction Homologe und Analoge des Chinolins. Bei Verwendung von Naphtylamin entstehen die complicirteren Naphtochinoline (s. u.).

3. Chinolin bildet sich aus o-Amidozimmtaldehyd durch Wasserabspaltung (*Baeyer* u. *Drewsen*, B. **16**, 2207):



In analoger Weise entsteht aus o-Amidozimmtsäure das Carbostyril, = α-Oxychinolin (*Baeyer*):



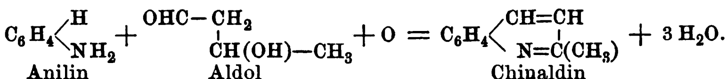
Historisch wichtig ist eine z. Th. analoge Synthese des Chinolins aus Hydrocarbostyril (S. 415) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Reduction des gebildeten Dichlorchinolins, $C_9H_5NCl_2$, mittelst Jodwasserstoff (*Baeyer*, B. **12**, 1320).

4. Beim Erhitzen von Anilin mit Aldehyd (Paraldehyd) und Salzsäure entsteht *α-Methylchinolin* (Chinaldin) (*Doebner* u. *v. Miller*):



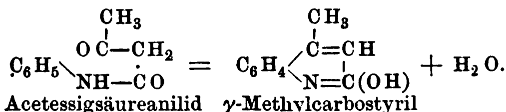
$$C_6H_5.NH_2 + 2\,C_2H_4O + O = C_{10}H_9N + 3\,H_2O.$$

Als Zwischenproduct fungirt das aus Aldehyd zunächst entstehende Aldol:

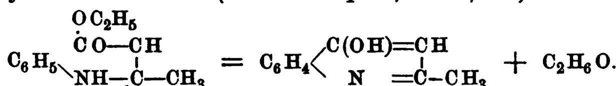


Auch hier sind wieder statt des Anilins die verschiedensten anderen primären aromatischen Amine verwendbar. Ferner können statt Paraldehyd andere Aldehyde in Reaction gebracht werden (B. **18**, 3361); auch Ketone reagiren (s. z. B. B. **19**, 1394).

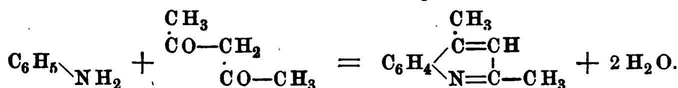
5. Anilin und Acetessigsäure vereinigen sich (über 110°) zu *Acetessigsäure-anilid*, $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CO.NH.C_6H_5$, aus welchem durch Wasserabspaltung γ-Methyl-α-oxychinolin („Methylcarbostyril" oder „α-Oxy-γ-lepidin") entsteht (*Knorr*, A. **236**, 75):



Die Vereinigung von Anilin und Acetessigester kann auch (unter 100°) in der Art erfolgen, dass *β-Phenylamidocrotonsäureester*, $C_6H_5—NH—C(CH_3)=CH—CO_2C_2H_5$, entsteht, welcher durch Erhitzen γ-Oxychinaldin liefert (*Conrad-Limpach*, B. **20**, 944):

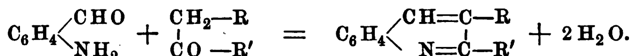


Analog dem Acetessigester condensiren sich mit Anilin auch β-Diketone oder β-Ketoaldehyde, ferner auch Gemische von Ketonen und Aldehyden, oder von Aldehyden, welche unter sich condensirt β-Diketone oder β-Ketoaldehyde bilden (S. 227; *C. Beyer*, B. **20**, 1767). Mit Acetylaceton entsteht z. B. *α-γ-Dimethylchinolin*:



Diese Reactionen sind nahe verwandt mit den sub 4. besprochenen.

6. o-Amidobenzaldehyd vermag sich mit Aldehyden und mit Ketonen unter dem Einfluss verdünnter Natronlauge zu condensiren unter Bildung von Chinolinderivaten (*Friedländer*, B. **15**, 2574; **16**, 1833):



Mit Aldehyd entsteht Chinolin, mit Aceton Chinaldin.

Auch Acetophenon, Acetessigester, Malonsäureester, Diketone etc. reagiren in gleichem Sinne.

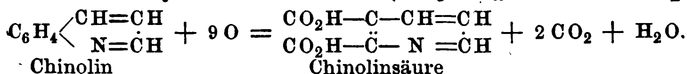
7. Chinolin entsteht beim Ueberleiten von Allylanilin über erhitztes Bleioxyd (*Königs*); ferner

8. aus Acridin durch Oxydation zu Acridinsäure, $C_9H_5N(CO_2H)_2$ (S. 490), und Eliminirung der Carboxylgruppen.

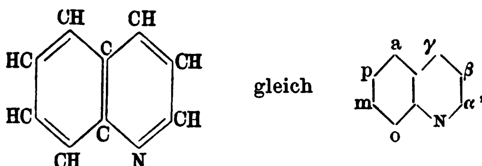
9. Durch Einwirkung von Jodmethyl etc. auf Indole entstehen Dihydrochinolinderivate. *E. Fischer u. Steche*, A. **242**, 348.

10. Weitere Synthesen: B. **18**, 1460, 2632, 2975.

Constitution. Obige Bildungsweisen (zumal 3. und 6.) ergeben, dass das Chinolin ein *Ortho-Biderivat* des *Benzols* ist und seinen Stickstoff direct an den Benzolkern gebunden enthält. Ferner geht aus ihnen hervor, dass die drei eintretenden Kohlenstoffatome mit diesem Stickstoff und zwei Kohlenstoffatomen des Benzolrings *einen neuen sechsgliedrigen (Pyridin-) Ring bilden*. Letzteres folgt auch zumal aus der Oxydirbarkeit des Chinolins zur Pyridindicarbonsäure (*Hoogewerff* und *van Dorp*):



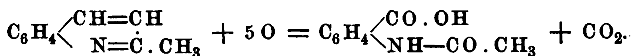
Man hat daher folgende Constitutionsformel resp. folgendes Bindungsschema:



von denen letzteres vor ersterem wiederum den Vorzug besitzt, von speciellen Vorstellungen über die Art der Bindung der jedesmaligen vierten Kohlenstoff- resp. der dritten Stickstoffaffinität unabhängig zu sein. Man nimmt bezüglich dieser auch wohl eine der Pyridinformel (III) (S. 478) entsprechende Art der Bindung an.

Das Chinolin ist daher dem *Naphtalin* völlig *analog* constituirt, und aus diesem durch Austausch von CH gegen N, oder durch *„Condensation" eines Pyridin- und eines Benzolkerns entstanden zu denken.*

Bei der Oxydation der Chinolinderivate erweist sich der Benzolkern meist als weniger beständig wie der Pyridinkern. Es zeigt dies das Beispiel des Chinolins selbst, dessen Benzolkern bei der Oxydation zu Pyridindicarbonsäure (S. 481) zerstört wird. α-Methylchinolin giebt indess durch Oxydation Acetyl-o-Amidobenzoësäure:



$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\\ N{=}\dot{C}\,.\,CH_3\end{matrix}\right. + 5\,O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\,.\,OH\\ NH{-}CO\,.\,CH_3\end{matrix}\right. + CO_2.$$

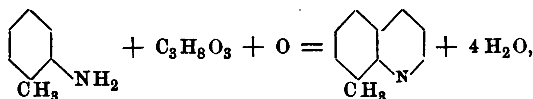
Oxydationsgesetzmässigkeiten bei Chinolinderivaten: *W. v. Miller*, B. **23**, 2252.

Der Pyridinkern des Chinolins ist leichter hydrirbar wie der Benzolkern; das Chinolin wird leicht, z. B. durch Zinn- und Salzsäure, in Tetrahydrochinolin verwandelt, aber schwer weiter reducirt, bis zum Chinolindekahydrür.

Man bezeichnet die drei Wasserstoffatome des Pyridinkerns, vom Stickstoff aus gezählt, als α-, β- und γ-, die vier Wasserstoffatome des Benzolkerns als o-, m-, p- und a- (Ana-) Wasserstoffatome; oder auch erstere als Py-1, -2, -3, letztere als B-1-, -2-, -3-, -4-Atome (*Baeyer*, B. **17**, 960). Da keines dieser Wasserstoffatome zu einem anderen symmetrisch gebunden ist, so sind der Theorie nach je *sieben Monoderivate* des Chinolins möglich. Thatsächlich sind alle sieben Chinolinmonocarbonsäuren dargestellt.

Die Stellung der Substituenten ergiebt sich: a) aus der Natur des durch Oxydation entstehenden Products (z. B. giebt eine B-Chinolin-

carbonsäure [d. h. eine solche, deren Carboxyl an den Benzolkern gebunden ist] Pyridin d i carbonsäure, eine Py-Carbonsäure hingegen [Carboxyl an den Pyridinkern gebunden] Pyridin t r i carbonsäure); b) aus der Synthese der betreffenden Verbindung. Das aus o-Toluidin nach der *Skraup*'schen Synthese (s. o. Bildungsw. 2) entstehende Methylchinolin muss z. B. eine B-1-Verbindung sein:



während das m-Toluidin ein B-2- oder B-4-, das p-Toluidin ein B-3-methylchinolin („Toluchinolin“) liefern muss.

Chinolin.

Chinolin, *Leukolin*, C_9H_7N (*Runge* 1834). Findet sich auch im Stuppfett von Idria. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, starkem, charakteristischem Geruch. S.-P. 236°. Einwerthige Base. Bildet ein schwer lösliches Bichromat, $(C_9H_7N)_2$, $Cr_2O_7H_2$ (gelbrothe Nadeln). Antifebriles Mittel.

Nascirender Wasserstoff führt das Chinolin in **Dihydrochinolin,** C_9H_9N (Sm.-P. 161°), dann **Tetrahydrochinolin,** $C_9H_{11}N$, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CH_2\end{matrix}\right.$ (fl., S.-P. 245°), über. Dieselben liefern Nitrosamine und sind alkylirbar, daher secundäre Basen. Die Tetrahydroverbindung zeigt in stärkerem Maasse als die Muttersubstanz fieberwidrige Wirkungen, besonders in Form ihres Aethylderivates (**Kairolin,** B. **16**, 739).

Chinolindekahydrür, $C_9H_7 . H_{10} . N$, entsteht bei stärkerer Hydrirung des Chinolins. Krystalle, Sm.-P. 48°, S.-P. 204°, von betäubendem Coniingeruch.

Durch Erhitzen von Chinolin mit Natrium entsteht ein **Dichinolylin,** $C_9H_6N-C_9H_6N$, analog dem Diphenyl oder Dipyridyl (Blättchen oder Nadeln). Ferner vermag das Chinolin durch Polymerisation **Dichinolin,** $(C_9H_7N)_2$ (gelbe Nadeln), zu liefern.

Halogenderivate des Chinolins sind nach der *Skraup*'schen Reaction etc. dargestellt, desgleichen Nitrochinoline; durch Reduction entstehen aus ihnen *Amidochinoline*, $C_9H_6N(NH_2)$. Die Chinolinsulfosäuren geben beim Erhitzen mit Cyankalium Cyanchinoline.

Oxychinoline entstehen beim Schmelzen von Chinolinsulfosäuren mit Kali, ferner aus den Amidophenolen nach der *Skraup*'schen Reaction; sie enthalten in letzterem Fall das Hydroxyl im Benzolkern.

p-Methoxychinolin, *Chinanisol*, $C_9H_6N(O.CH_3)$, ist das Anisol der Chinolinreihe, und dem Chinolin sehr ähnlich. Bildung aus Chinin:

S. 484; entsteht aus p-Anisidin nach *Skraup*. Seine Tetrahydroverbindung, **Thallin,** $C_9H_{10}N(O.CH_3)$, ist ein Antipyreticum.

Carbostyril, *α-Oxychinolin*, $C_6H_4(C_3H_2N.OH)$ (s. S. 485 Bildungsweise 3). Weisse Nadeln, welche in Alkali löslich sind und daraus durch Kohlensäure wieder gefällt werden. Sm.-P. 198° bis 199°. Seine Constitution folgt aus Bildungsweise 3.

Homologe des Chinolins; condensirte Chinoline.

Chinaldin, *α-Methylchinolin*, $C_{10}H_9N$. Im Steinkohlentheer enthalten. Farblose, chinolinartig riechende Flüssigkeit vom S.-P. 246°, deren Oxydation je nach Wahl des Oxydationsmittels entweder ein Benzol- oder ein Chinolinderivat giebt (s. S. 487).

Der Wasserstoff der Methylgruppe ist leicht beweglich; mit Phtalsäureanhydrid reagirt Chinaldin unter Bildung eines schönen gelben Farbstoffs: des **Chinolingelbs,** $C_{10}H_7N(CO)_2C_6H_4$ (B. 16, 2602). Bei Gegenwart von Chinolin wird Chinaldin durch Alkylirung und Behandlung mit Kali in (unbeständige) blaue Farbstoffe, die **Cyanine,** übergeführt.

γ-**Lepidin,** *γ-Methylchinolin*, Cincholepidin, $C_9H_6N(CH_3)$, S.-P. 264°, wird aus Cinchonin durch Destillation mit Bleioxyd erhalten.

Die Methylchinoline sind isomer mit den Naphtylaminen. — Die aus dem Theer wie aus dem Thieröl isolirten *Homologen* des Chinolins sind als **Lepidin (Iridolin),** $C_{10}H_9N$, **Cryptidin,** $C_{11}H_{11}N$, etc. bezeichnet worden.

γ- oder Py-3-**Phenylchinolin,** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_5) = CH \\ N \quad\quad = \dot{C}H\end{matrix}\right.$, ist als Stammsubstanz der Chinaalkaloide aufzufassen. Vgl. *Königs* und *Nef*, B. 19, 2427; Bildung: B. 18, 2406.

Flavanilin, $C_{16}H_{14}N_2$, ein schöner gelber Farbstoff, welcher durch Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink entsteht, ist ein *α*-Amidophenyl-*γ*-Methylchinolin (B. 15, 1500).

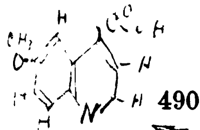
Naphtochinoline, $C_{13}H_9N$. Unterwirft man die beiden Naphtylamine der *Skraup*'schen Reaction, so erhält man die Naphtochinoline, feste Basen, welche sich vom Phenanthren durch Austausch von CH gegen N ableiten. Dieselben sind isomer mit Acridin (S. 490).

Anthrachinolin, $C_{17}H_{13}N$, entsteht analog aus Anthramin (S. 467). Farblose Blättchen. Es ist die Muttersubstanz des Alizarinblau, $C_{17}H_9NO_4$ (S. 469).

Chinolincarbonsäuren.

Chinolinbenzcarbonsäuren sind diejenigen, welche die Carboxylgruppen im Benzolkern enthalten.

Die **Cinchoninsäure,** $C_9H_6N(CO_2H)$, welche aus Cinchonin durch Oxydation mit Permanganat entsteht (Nadeln oder Prismen, Sm.-P. 254°), ist die *γ*-Chinolincarbonsäure. Von ihr leitet sich die



Chininsäure, $C_9H_5N(O\overset{p}{C}H_3).\overset{\gamma}{C}O_2H$, ab, die durch Oxydation von Chinin mit Chromsäure entsteht (gelbliche Prismen, Sm.-P. 280⁰).

Die α-β-**Chinolindicarbonsäure,** *Acridinsäure*, entsteht durch Oxydation des Acridins.

Dem Chinolin verwandte Basen.

Ein **Isochinolin,** C_9H_7N, ist neben Chinolin im Steinkohlentheer aufgefunden worden (B. 18, Ref. 384). Fest; Sm.-P. 20 bis 22⁰, S.-P. etwa 240⁰. Da es bei der Oxydation einerseits Cinchomeronsäure (β-γ-Pydicarbonsäure), andererseits Phtalsäure liefert, so besitzt es die Constitution: [Formel]. Synthese: B. 19, {1653; 2354}; B. 21, 2299.

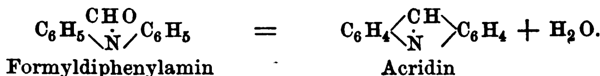
Mit dem Chinolin *verwandte* Basen, welche wiederum N statt CH, also zwei Atome Stickstoff enthalten und der Formel $C_6H_4(C_2H_2N_2)$ entsprechen, resp. Derivate derselben, sind bekannt, so die *Cinnolin-*, *Chinazol-* etc. -Verbindungen und die *Chinoxaline* (B. 16, 677; 17, 318, 724; 19, 1604; 20, Ref. 255, 630; 21, Ref. 571; 22, 2683).

Chinoxalin, *Chinazin*, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=}CH\\ N{=}\dot{C}H\end{matrix}\right.$, entsteht aus o-Phenylendiamin durch Einwirkung von Glyoxal. In gleicher Weise treten o-Diamine mit Aldehydsäuren, Diketonen, Ketonsäuren etc. zusammen, falls dieselben zwei benachbarte Carbonylgruppen enthalten (s. B. 18, 1228; ferner bei Phenazin, S. 494). Das Chinoxalin ist ein Chromogen.

B. Acridingruppe, $C_nH_{2n-17}N$.

Acridin, $C_{13}H_9N$ (*Gräbe* und *Caro*), ist eine in farblosen Nadeln krystallisirende und sublimirende Base, welche im Rohanthracen des Steinkohlentheers, auch im rohen Diphenylamin vorhanden ist, und durch eine intensiv reizende Wirkung auf die Epidermis und die Schleimhäute sowie durch die grünblaue Fluorescenz ihrer verdünnten Salzlösungen charakterisirt ist.

Es entsteht synthetisch durch Erhitzen von Diphenylamin und Ameisensäure oder von Formyldiphenylamin, $(C_6H_5)_2N.CHO$, mit Chlorzink (*Bernthsen*, A. 224, 1):



$$C_6H_5\overset{CHO}{\underset{N}{\diagdown\dot{}\diagup}}C_6H_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \dot{N}\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + H_2O.$$

Formyldiphenylamin — Acridin

Durch Oxydation liefert es α-β-Chinolindicarbonsäure. Es erscheint mithin als ein Anthracen, in dessen Mittelgruppe CH durch N ersetzt ist. Es entsteht auch pyrogen aus o-Tolylanilin. Tertiäre Base.

Methyl-, Butyl-, Phenylacridin, $C_6H_4\langle{}^{C(R)}_{N}\rangle C_6H_4$, **Acridincarbonsäure, Naphtacridine** (Acridine, welche statt C_6H_4 $C_{10}H_6$ enthalten), etc. sind in analoger Weise synthetisch dargestellt worden.

Chrysanilin, *Phosphin*, ein schöner gelber Farbstoff, ist *Diamidophenylacridin*, $C_{19}H_{11}N(NH_2)_2$, da es durch Kochen seiner Diazoverbindung mit Alkohol Phenylacridin liefert.

Das Acridin ist daher wie das *Anthracen* ein *Chromogen* (s. die Ergänzungen d. B.).

C. Alkaloide unbekannter oder complicirterer Constitution.

Die in der Natur vorkommenden Alkaloide sind theils sauerstofffrei, unzersetzt flüchtig und flüssig, theils sauerstoffhaltig, gewöhnlich fest und krystallisirbar, und nicht unzersetzt flüchtig (Strychnin ist im Vacuum flüchtig). Sie werden durch gewisse Reagentien, wie Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid, Jodquecksilber-Jodkalium etc., niedergeschlagen. Manche geben mit Salpetersäure oder Chlorwasser oder concentrirter Schwefelsäure etc. intensive Farbenreactionen.

a) *Opiumbasen.*

Im Opium (Papaver somniferum) sind enthalten:

1. **Morphin,** $C_{17}H_{19}NO_3$, $= C_{17}H_{17}NO(OH)_2$, kleine, bitter schmeckende Prismen ($+ H_2O$). Wichtiges Schlafmittel. Als Base einwerthig und tertiär.

Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub (ausser Pyrrol, Pyridin und Chinolin) Phenanthren und ist auch auf andere Weise in Phenanthrenderivate überführbar (A. **222**, 235). Es scheint ein Derivat des Morpholins (S. 484) zu sein. Constit.: *Knorr*; *Skraup*; s. B. **22**, 181, 1113.

2. **Codeïn,** Methylmorphin, $C_{18}H_{21}NO_3$, entsteht auch durch Methylirung des Morphins.

3. **Thebaïn,** $C_{19}H_{21}NO_3$; 4. **Narceïn,** $C_{23}H_{29}NO_9$;

5. **Papaverin,** $C_{21}H_{21}NO_4$. Ist ein Derivat des Isochinolins. Constitution: *G. Goldschmidt*, Monatsh. f. Ch. Bd. **9**.

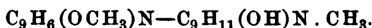
6. **Narcotin,** $C_{22}H_{23}NO_7$. Letzteres (glänzende Prismen) ist durch Wasseraufnahme spaltbar in **Meconin,** $C_{10}H_{10}O_4$, das Anhydrid der Meconinsäure (S. 427), welches auch im Opium vorhanden ist, und in **Cotarnin,** $C_{12}H_{13}NO_3$ (Prismen, $+ H_2O$), welches durch Brom in Dibrompyridin überführbar ist. Es ist wie Papaverin ein Benzyl-isochinolinderivat. Constitution: *Roser*, A. **254**, 351, 356.

b) *Chinabasen.*

In den Chinarinden (Cinchona-arten) sind enthalten:

1. **Chinin,** $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3\,H_2O$. Prismen oder seideglänzende Nadeln; Sm.-P. 177°. Zweiwerthige Base von intensiv bitterem Geschmack und alkalischer Reaction, deren Sulfat oder Chlorhydrat als fiebervertreibendes Mittel ausgedehnte Verwendung findet. Die Chininsalze sind in verdünnter Lösung durch prachtvolle blaue Fluorescenz ausgezeichnet.

Als Base ist das Chinin ein tertiäres Diamin, enthält ausserdem seinen Reactionen nach ein Hydroxyl und ein Methoxyl, und scheint ein Derivat eines partiell hydrirten Dichinolins zu sein, entsprechend der Formel:



$$C_9H_6(OCH_3)N—C_9H_{11}(OH)N.CH_3.$$

Durch Oxydation liefert es Chininsäure, $C_9H_5N(OCH_3)CO_2H$ (S. 490), und **Cincholoiponsäure,** $C_8H_{13}NO_4$; durch schmelzendes Kali Methoxychinolin, $C_9H_6N(OCH_3)$, s. S. 488. Vergl. B. **14**, 1852; A. **204**, 90; *Skraup*, Monatsh. f. Ch. Bd. **10**, 220; B. **23**, 2669.

Beim Erhitzen mit Salzsäure wird Chinin unter Abspaltung von Methyl in **Apochinin,** $C_{19}H_{20}N_2(OH)_2$, übergeführt.

2. **Cinchonin,** $C_{19}H_{22}N_2O$, gleich $C_{19}H_{21}(OH)N_2$, weisse, sublimirbare Prismen oder Nadeln von schwächerer antifebriler Wirkung wie Chinin, leitet sich vom Chinin durch Austausch von (OCH_3) gegen Wasserstoff ab. Durch Oxydation liefert es Cinchoninsäure (S. 489), durch Kalischmelze Chinolin.

3. **Conchinin,** $C_{20}H_{24}N_2O_2$; 4. **Cinchonidin,** $C_{19}H_{22}N_2O$, sind dem Chinin resp. Cinchonin isomer und minder wirksam.

c) *Strychnosbasen.*

In den Brechnüssen (Strychnos nux vomica etc.) sind enthalten:

1. **Strychnin,** $C_{21}H_{22}N_2O_2$, und 2. **Brucin,** $C_{23}H_{26}N_2O_4$. Ersteres, ausgezeichnet durch seine fürchterliche Giftigkeit (erzeugt Starrkrampf), bildet vierseitige Prismen, und liefert bei der Kalischmelze Chinolin und Indol, beim Destilliren mit Kalk β-Picolin. Das Brucin (Prismen) giebt bei der Kalischmelze Homologe des Pyridins.

d) *Solanumbasen.*

Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin sind drei aus Atropa Belladonna und Datura Strammonium, resp. Hyoscyamus niger,

darstellbare Basen von der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$, welche durch mydriatische Wirkung ausgezeichnet sind.

Atropin bildet farblose Säulen und Nadeln, geruchlos, von stark bitterem Geschmack. Wird durch Barytwasser in Tropasäure und Tropin, $C_8H_{15}NO$ (S. 482), gespalten, und ist daher der Tropasäureester des Tropins. Es entsteht aus diesen Componenten synthetisch durch Eindampfen der gemischten verdünnt-salzsauren Lösungen.

Bei Anwendung optisch activer (r-, l-) Tropasäure entstehen dabei ein *rechts-* und ein *linksdrehendes* Atropin (*Ladenburg-Hundt*, B. **22**, 2590).

Verwendet man statt Tropasäure ein Homologes derselben, so entstehen homologe Basen, die „*Tropeïne*“, z. B. liefert die Mandelsäure das **Homatropin**, $C_{16}H_{21}NO_3$, welches wie Atropin mydriatisch, aber weniger andauernd wirkt (Ann. **217**, 82, *Ladenburg*).

Hyoscyamin, Nadeln oder Tafeln, Sm.-P. 109°, ist dem Atropin sehr ähnlich und wandelt sich leicht in dieses um, z. B. unter dem Einfluss alkoholischen Kalis (*Will*, B. **21**, 1725, 2777). Es dürfte aus l-Tropasäure und l-Tropin als Componenten bestehen, somit mit Atropin *stereoisomer* sein (B. **22**, 2590).

Hyoscin, ein farbloser Syrup, zerfällt durch Barytwasser gleichfalls in Tropasäure und Tropin und ist wahrscheinlich stereoisomer mit obigen Verbindungen (B. **23**, 468).

e) *Weitere Alkaloide.*

Veratrin, $C_{22}H_{42}NO_9$, aus Veratrum album.

Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5$, aus dem weissen Senfsamen, ist ein Derivat einerseits des Cholins, andererseits der Gallussäure, also kein Pyridinabkömmling.

Sparteïn, $C_{15}H_{26}N_2$ (in Spartium Scoparium).

Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, ist der wirksame Bestandtheil der Cocablätter (Erythroxylon Coca), und ausgezeichnet durch seine schmerzstillende Wirkung. Linksdrehend. Das salzsaure Salz bildet weisse Prismen. Constit.: B. **20**, 1221; **21**, 47.

Zerfällt durch Salzsäure in Benzoësäure, Ecgonin (s. u.) und Methylalkohol, und kann aus Ecgonin z. B. durch Benzoylirung und Methylirung des entstandenen Benzoylecgonins wieder aufgebaut werden. In ähnlicher Weise sind homologe Cocaïne darstellbar.

Ecgonin, $C_9H_{15}NO_3$, (s. o.), bildet weisse Prismen. Linksdrehend. Es ist eine Carbonsäure des Tropins, deren Carboxyl an die Oxäthylseitenkette gebunden ist, d. h. es ist ein Derivat einer am Stickstoff methylirten Tetrahydro-pyridyl-milchsäure (vgl. S. 482; und *Einhorn*, B. **23**, 219, 1338). Bildet diese Milchsäure als Alkohol einen Benzoë-

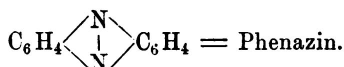
säureester, und zugleich als Säure den Methylester, so hat man das Cocaïn.

Ueber *optische Isomerie* des Ecgonins und Cocaïns: B. **23**, 468, 508, 979.

Leichenalkaloide (Ptomaïne) s. S. 509.

D. Phenazingruppe.

Als Phenazin bezeichnet man eine Verbindung $C_{12}H_8N_2$, welche, in ihrer Constitution dem Anthracen und Acridin entsprechend, zwei Benzolreste enthält, die durch zwei unter einander gebundene Stickstoffatome zusammenhängen:

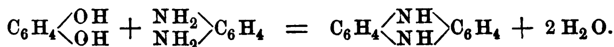


Dieselbe ist von grösserem Interesse, weil sie wie Anthracen und Acridin durch Eintritt von Amidogruppen in Farbstoffe übergeht.

Phenazin (Azine).

Das **Phenazin,** *Azophenylen,* entsteht durch Destillation des azobenzoësauren Baryts, beim Durchleiten von Anilin durch glühende Röhren und durch Oxydation seiner Hydroverbindung (s. u.).

Schöne, lange, hellgelbe Nadeln, Sm.-P. 171°, von grosser Sublimationsfähigkeit. In kaltem Alkohol wenig löslich; leicht in Aether. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe; die alkoholische Lösung wird durch Zinnchlorür grün gefällt. Durch Reduction mit Schwefelammon entsteht das farblose **Hydrophenazin,** $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}C_6H_4$, leicht oxydirbare Blättchen, welches man synthetisch durch Erhitzen von Brenzcatechin mit o-Phenylendiamin erhält (B. **19**, 2206):



$$C_6H_4\langle{}^{OH}_{OH} + {}^{NH_2}_{NH_2}\rangle C_6H_4 = C_6H_4\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C_6H_4 + 2\,H_2O.$$

Analog dem Phenazin ist z. B. das **Naphtazin** (siehe Naphtacridin, zwei Naphtalinreste durch N_2 verbunden). Vgl. A. **237**, 327.

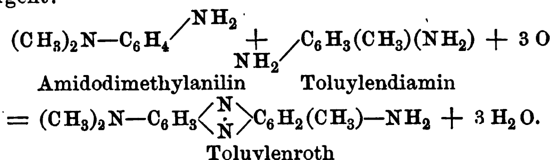
Durch Eintritt einer Amidogruppe in derartige „Azine" entstehen die **Eurhodine** (B. **19**, 441; **21**, 2418), sublimationsfähige gelbe bis rothe Farbstoffe, durch Eintritt zweier Amidogruppen die Farbstoffe der Toluylenrothgruppe.

Toluylenroth.

o-Diamidophenazin, $C_{12}H_6N_2(NH_2)_2$, entsteht durch Oxydation von o-Phenylendiamin mit Eisenchlorid, B. **22**, 355; ein heteronucleales

Isomeres analog dem Toluylenroth (s. u.) aus Meta- plus Para-phenylendiamin (B. **23**, 1852).

Toluylenroth, $C_{15}H_{16}N_4$ (*Witt*). Durch Zusammenoxydiren von p-Amidodimethylanilin mit m-Toluylendiamin in der Kälte entsteht ein schön blauer Körper, das Toluylenblau, ein Indamin (siehe S. 360), welches beim Kochen unter Wasserstoffabspaltung in Toluylenroth übergeht:



$$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{\diagup}^{NH_2} + {}_{NH_2}{\diagup}C_6H_3(CH_3)(NH_2) + 3\,O$$

Amidodimethylanilin — Toluylendiamin

$$= (CH_3)_2N{-}C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}{>}C_6H_2(CH_3){-}NH_2 + 3\,H_2O.$$

Toluylenroth

Analog sind andere ähnliche Verbindungen darstellbar. Das aus p-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin entstehende einfachste Toluylenroth [welches NH_2 statt $N(CH_3)_2$ enthält] giebt durch Diazotirung **Methylphenazin,** $C_6H_4\{N_2\}C_6H_3(CH_3)$.

Das Toluylenroth findet als „Neutralroth" Verwendung.

Ueber **Tri-** und **Tetramidophenazin** vgl. B. **22**, 3039.

Safranine und Induline.

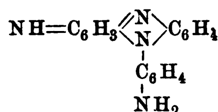
Die **Safranine** entstehen durch Oxydation eines Gemisches der Sulfate von 1 Mol. eines p-(Phenylen)diamins, 1 Mol. eines primären und 1 Mol. eines zweiten Monamins (dessen Parastellung frei ist) in heisser wässeriger Lösung. Das einfachste Safranin ist das

Phenosafranin, $C_{18}H_{15}N_4Cl$ [aus $C_6H_4(NH_2)_2 + 2\,C_6H_5.NH_2$], das gewöhnliche Safranin des Handels vorwiegend

Tolusafranin, $C_{21}H_{20}N_4$, HCl [aus $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ 1, 2, 4 und 2 Mol. $C_6H_4(CH_3)NH_2$]. Siehe B. **16**, 472 etc.

Zu dem erforderlichen Gemisch von Mono- und Diamin gelangt man technisch durch Reduction von Amidoazoverbindungen (S. 372).

Die Safranine sind schön krystallisirende, metallisch grün glänzende, in Wasser leicht lösliche Verbindungen, welche gelbroth bis roth und violett färben. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen mit Wasser erst blau, dann violett, schliesslich roth. Durch Reduction entstehen die Leukoverbindungen. Dieselben sind Diamidoverbindungen der noch unbekannten Substanz $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N(C_6H_5)}{>}C_6H_4$ (vgl. B. **19**, 2690, 3017, 3121 ff.), so dass dem Pheno-Safranin etwa die chinonimidartige Formel

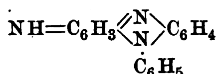


zukommt.

Mauveïn, $C_{27}H_{25}N_4Cl$, der erste, technisch (von *Perkin* 1856) dargestellte Anilinfarbstoff (Anilinöl wird mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt), ist vielleicht ein phenylirtes Safranin, $C_{21}H_{19}(C_6H_5)N_4$.

Magdalaroth, $C_{30}H_{21}N_4Cl$, ist das Safranin der Naphtalinreihe.

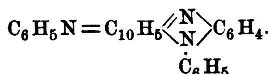
Die **Induline** und **Nigrosine** sind violettblaue bis graublaue Farbstoffe, welche durch Erhitzen von Amidoazobenzol mit salzsauren Anilinen (und Sulfuriren des gebildeten Products) entstehen. Sie leiten sich ab vom einfachsten Indulin, $C_{18}H_{13}N_3$, welches beim genannten Erhitzen zunächst entsteht und anscheinend die Constitution



besitzt. Aus diesem entstehen dann durch weiteren Eintritt von Phenyl- und Amidophenylgruppen die complicirteren und blaueren Induline $C_{24}H_{18}N_4$, $C_{36}H_{29}N_5$ etc. (*E. Fischer* u. *O. Hepp*, B. **23**, 838.)

Zwischenproduct bei der Bildung von Indulinen sind die Azophenine, z. B. das **Azophenin,** $C_{30}H_{24}N_4$ (S. 395; vgl. *O. Fischer* und *Hepp*, B. **21**, 676, 2617; *Witt*, B. **20**, 2659).

Phenylrosindulin, $C_{28}H_{19}N_3$, ist ein Indulin der Naphtalinreihe, und entsteht durch Erhitzen von z. B. Benzolazo-α-naphtylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin. Seine Disulfosäure ist der werthvolle orseillerothe Farbstoff **Azocarmin.** Seine Constitution entspricht nach *O. Fischer* und *E. Hepp* (A. **256**, 233) der Formel:



Fluorindin, $C_{30}H_{20}N_4$, eine durch Erhitzen von Azophenin entstehende, in alkoholischer Lösung prächtig roth fluorescirende Base, ist seiner chemischen Natur nach ein Doppel-Azin (vgl. B. **23**, 2789).

Anilinschwarz, ($C_{30}H_{27}N_5$?), aus Anilin z. B. durch Kaliumchlorat unter Mitwirkung von Kupfer- oder Vanadiumsalzen erhalten, wird gewöhnlich direct auf der Faser erzeugt; es ist ein dunkelgrünes amorphes, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

XXXV. Terpene und Campher.

Die Terpene sind Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{16}$ [oder auch $(C_5H_8)_x$], welche mit dem Cymol (S. 337) in nahem

Zusammenhang stehen. Die Campher, z. B. Japancampher, $C_{10}H_{16}O$, enthalten ausserdem Sauerstoff, und sind mit den Terpenen nahe verwandt. Beide Classen von Verbindungen sind in der Natur weit verbreitet.

Aetherische Oele. Viele Pflanzen enthalten, zumal in ihren Blüthen und Früchten, ölartige Substanzen, welchen sie ihren specifischen Geruch oder Duft verdanken, und welche man aus ihnen z. B. durch Destillation mit Wasserdampf darstellen kann. Man nennt dieselben ätherische Oele, und hat sie früher in eine besondere Classe zusammengestellt, während sie jetzt als grossentheils heterogene Verbindungen erkannt sind (z. B. Bittermandelöl = Benzaldehyd; Römisch-Kümmelöl = Cymol und Cuminaldehyd, etc.). In manchen solchen ätherischen Oelen sind *Terpene* enthalten [z. B. besteht das Thymianöl aus Thymen (Terpen), Cymol und Cumol] und bilden oft den überwiegenden Bestandtheil derselben (so des Terpentinöls, Citronenöls, Orangenöls etc.). Manche Oele scheiden in der Kälte feste Stoffe — „*Stearoptene*" — aus; die flüssigen Antheile nennt man *Elaeoptene*. Die *Campherarten* sind den ätherischen Oelen in Vorkommen und Gewinnung analog, aber fest.

A. Terpene.

(Vergl. insbesondere *O. Wallach's* Abhandlungen: A. **227**, 277; **230**, 225; **239**, 1; **246**, 221 ff.; **258**, 319; **259**, 309 ff.)

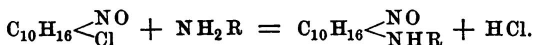
Die Terpene sind im Pflanzenreich weit verbreitet, besonders in Coniferen (Pinus, Picea, Abies etc.), dann in Citrusarten u. s. f. Die aus den einzelnen Pflanzen zunächst isolirten Producte, welche man nach ihrer Herkunft als *Terpentinöl*, *Citren* (aus Citronenöl), *Hesperiden* (aus Orangenöl), *Thymen* (aus Thymian), *Carven* (aus Kümmelöl), *Eucalypten*, *Oliben* etc. bezeichnet hat, haben meist die Formel $C_{10}H_{16}$ und annähernd gleiche Siedepunkte (zwischen 160 und 190^0), sind aber keine chemischen Individua, sondern Gemische isomerer Verbindungen. Man kann dieselben öfters durch fractionirte Destillation etc. von einander trennen (S.-P. siehe Tabelle).

Die Terpene zeigen Uebergänge zum Cymol, $C_{10}H_{14}$; so liefert Terpentinöl durch Erhitzen mit Jod direct Cymol. Bei der Oxydation giebt es wie das Cymol Terephtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$ u. s. f. Sie werden daher z. Th. als *hydrirte Cymole*, $C_{10}H_{14}.H_2$, aufgefasst (S. 337). Ferner existiren (complicirtere) Uebergänge zum m-Xylol (siehe Cineol). Die Terpene zeigen eine Reihe additioneller Reactionen, welche häufig bis zu Derivaten von $C_{10}H_{20}$ führen, d. i. zu Verbindungen, deren Benzolkern völlig reducirt

ist. So vereinigen sie sich mit Chlorwasserstoff zu Dihydrochloriden, $C_{10}H_{18}Cl_2$, auch wohl (Pinen, Camphen) nur zu Monohydrochloriden, $C_{10}H_{17}Cl$. Brom wird oft addirt unter Bildung von charakteristischen Tetrabromiden, $C_{10}H_{16}Br_4$. Ferner entstehen leicht Verbindungen mit Nitrosylchlorid, $C_{10}H_{16}.NOCl$, durch Behandlung der Terpene mit Aethylnitrit, Eisessig und Salzsäure. Endlich vermögen zwei Terpene, Terpinen und Phellandren, sich leicht mit salpetriger Säure zu „Nitrositen", $C_{10}H_{16}N_2O_3$, zu verbinden.

Die Vereinigung mit Brom und mit Halogenwasserstoff vollzieht sich leicht in Eisessiglösung. Durch Erhitzen der in Eisessig gelösten Halogenwasserstoffadditionsproducte mit essigsaurem Natron wird der Halogenwasserstoff wieder abgespalten.

Die Nitrosochloride, feste, gegen 100° schmelzende Verbindungen, setzen sich mit organischen Basen, z. B. Piperidin, Aethylamin, Anilin etc., leicht um zu wohl charakterisirten Basen, den *Nitrolaminen*, $C_{10}H_{16}(NO)(NRR')$:



$$C_{10}H_{16}<^{NO}_{Cl} + NH_2R = C_{10}H_{16}<^{NO}_{NHR} + HCl.$$

Unter diesen eignen sich z. B. die mit Benzylamin dargestellten Nitrolbenzylamine sehr zur Erkennung und Charakterisirung der Terpene.

Mehrere Terpene zeigen eine sehr grosse Neigung, sich unter bestimmten Bedingungen, z. B. durch Säuren, in stabilere Isomere zu verwandeln. Ferner polymerisiren sie sich leicht. In Essigsäureanhydrid-Lösung geben sie mit concentrirter Schwefelsäure (gelbe) rothe oder blaue Farbreactionen.

Optisches Verhalten der Terpene. Die meisten Terpene existiren sowohl in einer rechtsdrehenden als auch einer gleich stark linksdrehenden Modification. Beim Vermischen gleicher Theile dieser Modificationen entstehen im Allgemeinen inactive Mischungen oder Verbindungen unter Beibehalten der sonstigen chemischen Eigenschaften. Eigenthümlich abweichende Verhältnisse zeigen das Rechts- und Links-Limonen, durch deren Vereinigung das inactive Dipenten entsteht. Die Dipentenderivate sind in Schmelzpunkt, Löslichkeit etc. von den Componenten wesentlich verschieden.

Die Terpene zerfallen in mehrere Hauptgruppen:

1. solche, welche sich mit nur einem Molecül Halogenwasserstoff zu vereinigen vermögen, falls nicht etwa Isomerisation eintritt: Pinen, Camphen;
2. solche, welche sich mit zwei Molecülen Halogenwasserstoff verbinden können, aber nicht mit salpetriger Säure: Dipenten, Sylvestren, Terpinolen, und

3. solche, welche mit salpetriger Säure Nitrosite (s. o.) bilden: Terpinen, Phellandren.

Sie unterscheiden sich weiter durch die Siedepunkte, durch Schmelzpunkte und Eigenschaften der Dihydrochloride und der mittelst Brom entstehenden Additionsproducte (meist Tetrabromide) u. s. f.

Uebersicht:

		Sm.-P.	S.-P.	Bromide, Sm.-P.	Hydrochloride Sm.-P.	Nitrosite Sm.-P.
1	Pinen	fl.	159—160^0	fl.	+ HCl: 125^0	—
2	Camphen . .	49^0	160—161^0	fl.	+ HCl: zersetzl.	—
3	± Limonen .	fl.	175^0	Br_4: 104^0	+ 2HCl: 50^0	—
3a	Dipenten . .	fl.		Br_4: 125^0		—
4	Sylvestren . .	fl.	175—176^0	Br_4: 135^0	+ 2HCl: 72^0	—
5	Terpinolen . .	fl.	185—190^0	Br_4: 116^0	[+ 2HCl: 50^0]	—
6	Terpinen . .	fl.	180^0			155^0
7	Phellandren .	fl.	(170^0)			94^0

Ausser diesen „eigentlichen Terpenen“, $C_{10}H_{16}$, unterscheidet man noch Hemiterpene, C_5H_8 (**Isopren,** s. d.), welche durch Polymerisation in Terpene (Dipenten) übergehen, und Polyterpene, $(C_5H_8)_x$: **Cedren, Cubeben** = $C_{15}H_{24}$, S.-P. 250 bis 260^0, **Colophen,** $C_{20}H_{32}$, S.-P. über 300^0, und **Kautschuk,** $(C_{10}H_{16})_x$.

Pinen, $C_{10}H_{16}$. Hauptbestandtheil des deutschen und amerikanischen Terpentinöls, ferner des Wachholderbeeröls, des Oels von Eucalyptus globulus, des Salbeiöls etc. Bildet neben Sylvestren und Dipenten das russische und schwedische Terpentinöl.

Das *Terpentinöl* wird aus dem Terpentin, dem Harzsaft von Pinusarten, durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen, wobei als Rückstand das Colophonium (Geigenharz) hinterbleibt. Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, stark lichtbrechend, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. S.-P. 158 bis 161^0; Spec. Gew. 0,86 bis 0,89. Löst Harze, Kautschuk (daher zu Oelfarben, Lacken etc. verwendet), auch Schwefel, Phosphor etc. Absorbirt an der Luft Sauerstoff unter Ozonbildung und Verharzung; dabei entstehen geringe Mengen Ameisensäure, Cymol etc. Verdünnte Salpetersäure bildet Terephtalsäure, Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$ etc. Erhitzen

mit Jod verwandelt es unter heftiger Reaction in Cymol. Erhitzen mit Jodwasserstoff bildet $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{20}$. Es wirkt antiseptisch und secretionsbeschränkend.

Je nach der Herkunft zeigt das Terpentinöl physicalische Verschiedenheiten; das deutsche, französische und venetianische sind linksdrehend, australisches z. B. rechtsdrehend. Diese Verschiedenheiten sind auf die Existenz von Links- und Rechts-Pinen zurückzuführen, welche in wechselnder Menge in den verschiedenen Terpentinölen vorhanden sind.

Das *inactive Pinen* wird rein gewonnen durch Erhitzen des Pinennitrosochlorids mit Anilin (Abspaltung von NOCl). S.-P. 155 bis 156^0; Spec. Gew. 0,86.

Pinenhydrochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, Sm.-P. 125^0, ist eine feste, weisse, dem Campher ähnlich riechende Krystallmasse („künstlicher Campher“), in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Spaltet man durch schwaches Alkali (Erhitzen mit Seife) die Salzsäure wieder ab, so erhält man Camphen (s. u.).

Weitere Addition von Chlorwasserstoff an Pinenhydrochlorid findet nicht statt. Pinen scheint daher nur eine Doppelbindung zu besitzen. Aehnliches gilt für Camphen.

Pinennitrosochlorid, $C_{10}H_{16}.NOCl$, entsteht neben Cymol und Pinol (s. d.) durch Einwirkung von Aethylnitrit, Eisessig und Salzsäure auf Pinen. Es bildet bei 103^0 schmelzende Krystalle, und geht durch Erhitzen mit Anilin wieder in reines inactives Pinen über.

2. **Camphen,** $C_{10}H_{16}$. Entsteht aus Pinenhydrochlorid mit alkoholischem Kali, in ähnlicher Weise aus Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$ (s. u.). Existirt als Rechts- und Links-Camphen. Feste krystallinische Masse vom Sm.-P. 49^0, die nach Terpentinöl und Campher riecht. Stabiler als Pinen. Chromsäuremischung oxydirt zu Campher.

Camphen bildet mit einem Molecül Chlorwasserstoff ein lockeres Additionsproduct. Brom giebt ein Monosubstitutionsproduct, kein Tetrabromid.

3. **Rechts-Limonen,** *Hesperiden*, *Citren*, *Carven*, ist der fast ausschliessliche Bestandtheil des Pomeranzenschalenöls (Ol. cort. Aurant.); ferner der Hauptbestandtheil des Dillöls, Kümmelöls, Erigeronöls etc. Mit Pinen gemischt bildet es das Citronenöl. Es siedet bei 175^0 und bildet ein bei 104^0 schmelzendes, rechtsdrehendes **Tetrabromid,** $C_{10}H_{16}Br_4$. Es enthält also wahrscheinlich zwei Doppelbindungen. Es wird sehr leicht zu Dipenten inactivirt.

Links-Limonen ist neben Links-Pinen im Fichtennadelöl enthalten. Sein **Tetrabromid**, gleichfalls bei 104^0 schmelzend, verhält sich zum Rechtslimonentetrabromid wie Links- zu Rechtsweinsäure,

und vereinigt sich mit jenem zu dem der Traubensäure entsprechenden Dipententetrabromid vom Sm.-P. 125° (s. u.).

Links- und Rechts-Limonen geben Nitrosylchloride, $C_{10}H_{16}NOCl$, von entsprechendem Drehungsvermögen, und diese durch Abspaltung von Chlorwasserstoff das Rechts- bezw. Links-**Nitrosolimonen,** $C_{10}H_{15}NO$, identisch mit den *Carvoximen* (S. 388).

Dipenten, *Cinen, inactives Limonen*, $C_{10}H_{16}$. Findet sich z. B. im Oleum Cinae, neben Cineol. Entsteht aus Pinen, Camphen, Limonen etc. durch mehrstündiges Erhitzen auf 250 bis 270° (Isomerisation), sowie aus seinem Dihydrochlorid (s. u.) durch Abspaltung zweier Molecüle Chlorwasserstoff. Bildet sich ferner aus Pinen unter dem Einfluss verdünnter alkoholischer Schwefelsäure, aus Terpinhydrat (s. u.) durch Wasserabspaltung, aus Isopren durch Polymerisation, aus Kautschuk durch Destillation, neben Isopren, u. s. f. Es bildet eine angenehm citronenartig riechende Flüssigkeit vom S.-P. 175 bis 176°. Optisch inactiv. Mit Chlorwasserstoff giebt es leicht Dipentendihydrochlorid, mit Brom ein krystallisirendes Tetrabromid vom Sm.-P. 125°. Es ist beständiger als Pinen. Durch alkoholische Salzsäure ist es isomerisirbar zu Terpinen. Sein (inactives) Nitrosochlorid giebt durch Abspaltung von Salzsäure das sogenannte **Nitrosodipenten** (inactives Carvoxim), vom Sm.-P. 93°.

Dipentendihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, bildet sich durch Salzsäureanlagerung an Dipenten, Limonen etc.; auch aus feuchtem Pinen unter vorhergehender Isomerisation zu Dipenten. Rhombische Tafeln vom Sm.-P. 50°, in heissem Alkohol leicht löslich.

Terpinhydrat, $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$, grosse rhombische, geruchlose Krystalle vom Sm.-P. 117°, entsteht aus Dipentendihydrochlorid durch Stehen mit wässerigem Alkohol, wie aus Pinen unter dem Einfluss von Alkohol und Salpetersäure. Das bei 100° daraus resultirende **Terpin,** $C_{10}H_{18}(OH)_2$, Nadeln vom Sm.-P. 105°, hat Glycolcharakter; das Dipentendihydrochlorid ist sein Chlorwasserstoffester. Durch Abspaltung von Wasser giebt es zunächst Terpineol, $C_{10}H_{17}(OH)$, dann weiter (durch Kochen mit verdünnten Säuren) je nach den Bedingungen als Hauptproduct Dipenten, Terpinen oder Terpinolen.

4. **Sylvestren** ist der rechtsdrehende Hauptbestandtheil des schwedischen und russischen Terpentinöls. S.-P. 175°. Es ist eines der stabilsten Terpene. Mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure giebt es eine prächtig blaue Färbung. Sein Dihydrochlorid, isomer Dipentendihydrochlorid, schmilzt bei 72° und ist rechtsdrehend.

5. **Terpinolen,** dem Dipenten sehr ähnlich (s. Tab.), und

6. **Terpinen,** entstehen beide durch Isomerisation des Pinens und Limonens (siehe Terpinhydrat). Terpinen liefert ein Nitrit.

7. **Phellandren** kommt als Rechts-Ph. im Wasserfenchel (Phellandrium), als Links-Ph. im Oel von Eucalyptus Amygdalina vor. Vereinigt sich leicht mit salpetriger Säure zu einem festen Nitrosit. Es ist eins der veränderlichsten Terpene, und geht leicht in Dipenten, mit alkoholischer Salzsäure in Terpinen über.

8. **Kautschuk**, $(C_{10}H_{16})_x$, ist der erhärtete Milchsaft von (tropischen) Euphorbiaceen, Apocyneen etc., zumal von Siphonia (Ficus) elastica (Brasilien etc.). Er bildet in reinem Zustande eine weisse, amorphe Masse und ist durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol rein darstellbar. Verhalten bei der Destillation: siehe Dipenten. Absorbirt an der Luft Sauerstoff. Durch Behandeln mit Schwefel wird er „vulcanisirt“ (Hartgummi).

Verwandt ist die **Guttapercha** (aus Isonandra Gutta, Indien); sie unterscheidet sich vom Kautschuk durch ihren Sauerstoffgehalt.

Auch *Homologe* der Terpene sind dargestellt.

Constitution der Terpene. Für das Limonen folgt wegen seiner Beziehung zum Carvoxim (s. o.) und somit zum Carvol sehr wahrscheinlich die Formel $C_3H_7{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH{-}CH_2 \diagdown}{\diagdown CH{=}CH \diagup}CH{-}CH_3$. Seine Isomerie mit Sylvestren und Terpinolen dürfte durch die verschiedene Stellung der zwei Doppelbindungen bedingt sein. Im Pinen ist hingegen eine doppelte und wahrscheinlich eine diagonale (Para-) Bindung anzunehmen. Vergl. *Wallach*, l. c.: *Goldschmidt*, B. **18**, 1733; s. a. *Brühl*, B. **21**, 145, 457.

Terpinen und Phellandren, welche ähnlich dem Amylen Nitrosite bilden, enthalten wahrscheinlich eine doppelte Bindung in der Seitenkette, die also C_3H_5 sein würde.

B. Campher.

1. **Japancampher**, $C_{10}H_{16}O$, wird aus dem Campherbaum (Laurus camphora) durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Farblose, durchscheinende und leicht sublimirende, glänzende Prismen von charakteristischem Geruch. Sm.-P. 175°. S.-P. 204°. Spec. Gew. 0,985. Ist in alkoholischer Lösung rechtsdrehend; das Drehungsvermögen ist je nach der Herkunft verschieden. Geht beim Destilliren mit Phosphorsäureanhydrid in *Cymol* über, desgleichen, aber minder glatt, durch Chlorzink:



$$C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{14} + H_2O.$$

Durch Erhitzen mit Jod entsteht Carvacrol = Oxycymol (siehe S. 388; so wie Terpentinöl in Cymol übergeht). Durch Salpetersäure wird er zur zweibasischen, an die Phtalsäure erinnernden **Camphersäure,** $C_8H_{14}(CO_2H)_2$, weiter zu **Camphoronsäure,** $C_9H_{12}O_5$, etc. oxydirt.

Campher reagirt mit Hydroxylamin unter Bildung von **Camphoroxim,** $C_{10}H_{16}(NOH)$, enthält daher eine Carbonylgruppe.

Das Oxim vermag durch Wasserverlust in das **Cyanid,** $C_9H_{15}.CN$, überzugehen, welches durch Verseifung die **Campholensäure,** $C_9H_{15}.CO_2H$, bei der Reduction das **Camphylamin,** $C_9H_{15}(CH_2.NH_2)$, liefert (B. **21**, 1125).

Künstlich entsteht Campher durch Oxydation von Camphen.

Durch Phosphorpentachlorid entstehen aus Campher zwei **Dichloride,** $C_{10}H_{16}Cl_2$. Auch **Chlor-** und **Bromcampher, Nitrocampher, Amidocampher** sind bekannt; ferner z. B. **Aethylcampher.**

Isomer dem Campher ist das **Pinol,** $C_{10}H_{16}O$, welches aus Pinen bei der Bereitung seines Nitrosochlorids als Nebenproduct entsteht. S.-P. 183 bis 184°. Aehnlich riechend wie Cineol (s. u.). Giebt bei der Oxydation Terebinsäure. Ist gegen Hydroxylamin indifferent. Giebt ein charakteristisches **Dibromid,** $C_{10}H_{16}O.Br_2$, vom Sm.-P. 94°, dessen Brom wieder abspaltbar ist, wie ein **Hydrobromid,** $C_{10}H_{16}O.HBr$, aus welchem durch Austausch von Brom gegen Hydroxyl das

Pinolhydrat, $C_{10}H_{17}O(OH)$, entsteht. Letzteres, ein einwerthiger Alkohol, bildet Nadeln vom Sm.-P. 131° und geht beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wieder in Pinol über. Durch Oxydation liefert es glatt Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$.

Isomer sind ferner **Absynthol** und **Fenchol,** aus Fenchelöl, eine Flüssigkeit vom S.-P. 190 bis 193° und von ähnlichem Verhalten wie Campher; polymer das **Caryophyllin,** $C_{20}H_{32}O_2$.

2. **Borneol, Borneocampher,** $C_{10}H_{18}O$. Findet sich in der Natur (in Dryobalanops Camphora) und entsteht aus Japancampher durch nascirenden Wasserstoff: $C_{10}H_{16}O + 2H = C_{10}H_{18}O$. Ist dem Japancampher sehr ähnlich, riecht aber gleichzeitig nach Pfeffer. Sechsseitige Blättchen, Sm.-P. 206°, S.-P. 212°. Oxydation verwandelt es zunächst in Campher.

Borneol besitzt den Charakter eines secundären Alkohols, bildet also z. B. Ester, und giebt mit Pentachlorphosphor ein Chlorid, das **Bornylchlorid,** $C_{10}H_{17}Cl$, Sm.-P. 148° (isomer Pinenhydrochlorid) (siehe Camphen). — Borneol verhält sich wie eine gesättigte Verbindung, liefert aber mit Brom und Halogenwasserstoff unbeständige Additionsproducte.

Cineol, *Eucalyptol,* $C_{10}H_{18}O$, isomer Borneol, ist ein in der Natur sehr verbreitetes Terpenderivat. Es bildet den Hauptbestandtheil des Oleum cinae. Entsteht u. a. bei der Einwirkung

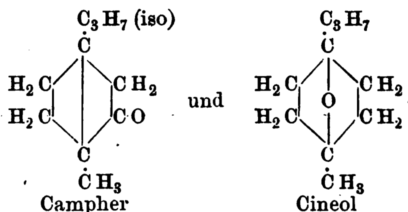
von Schwefelsäure auf Pinen. Sm.-P. — 1°, S.-P. 176°. Liefert eine lockere Chlorwasserstoff-Verbindung, und geht leicht in Dipenten über.

Stärkere Einwirkung von Chlorwasserstoff führt zum Dipentendihydrochlorid. Oxydation liefert die schön krystallisirende, bei 196° schmelzende **Cineolsäure,** $C_{10}H_{16}O_5$. Dieselbe wird durch Essigsäureanhydrid in **Cineolsäureanhydrid,** $C_{10}H_{14}O_4$, übergeführt; letzteres spaltet beim Erhitzen Kohlenoxyd und Kohlensäure ab unter Bildung eines *Ketons*, $C_8H_{14}O$, mit anscheinend offener Kohlenstoffkette, vom S.-P. 173 bis 174° und durchdringendem Geruch nach Amylacetat. Durch Erhitzen mit Chlorzink geht dieses Keton in m-Hydroxylol, $C_8H_{10} \cdot H_2$, über (A. **258**, 319 ff.).

Terpineol, gleichfalls isomer Borneol und in ätherischen Oelen enthalten, entsteht aus Terpin durch Wasserabspaltung, neben Cineol. Dicke Flüssigkeit vom S.-P. 215 bis 218°. Verhält sich wie ein einwerthiger ungesättigter Alkohol; giebt mit Brom Dipententetrabromid und geht durch Schwefelsäure in Cineol über. Durch Wasserabspaltung entstehen Dipenten oder Isomere (siehe Terpin).

3. **Menthacampher,** *Menthol*, $C_{10}H_{20}O$, ist der Hauptbestandtheil des Pfefferminzöls (Mentha piperita). Krystallinische Masse; Sm.-P. 42°; S.-P. 213°. Besitzt den Charakter eines einwerthigen Alkohols. Wird als Antisepticum und Anästheticum verwendet.

Constitution der Campher. Der Japancampher erscheint wegen seines Verhaltens gegen Hydroxylamin und seiner Beziehung zum Carvacrol als Ketotetrahydrocymol, das Borneol als der entsprechende secundäre Alkohol, Oxytetrahydrocymol, Menthol als Oxyhexahydrocymol. Cineol dürfte eine äthylenoxydartige Atomgruppe enthalten. Nach *Bredt* (A. **226**, 261) und *Wallach* (z. B. A. **258**, 335) hätte man folgende Constitutionsformeln:



XXXVI. Harze; Glucoside; Pflanzenstoffe (unbekannter Constitution).

A. Harze.

Manche organische Verbindungen, zumal die Terpene, zeigen die Fähigkeit, durch Oxydation an der Luft oder unter dem Einfluss chemischer Agentien zu „verharzen“, d. h. in Substanzen überzugehen, welche mit in der Natur vorkommenden Harzen grosse Aehnlichkeit besitzen. Diese natürlichen Harze sind amorphe, meist glasglänzende, spröde Massen von muscheligem Bruch, welche in Wasser und Säuren unlöslich sind, sich hingegen in Alkohol, Aether und Terpentinöl lösen. Sie kommen in der Natur vielfach vor, theilweise in Terpenen oder ätherischen Oelen gelöst („Balsame“), von denen sie eventuell durch Destillation mit Wasserdampf befreit werden können.

In Alkalien lösen sich die Harze zu seifenartigen Verbindungen (Harzseifen), deren wässerige Lösung durch Säuren wieder gefällt wird; sie dürften daher meist aus (einem Gemenge von) complicirten Säuren („Harzsäuren“) bestehen.

Aus dem Colophonium (dem Destillationsrückstande des Terpentins s. S. 499) ist eine einheitliche Säure isolirt worden, die

Abietinsäure, ($C_{40}H_{56}O_4$?) (Blättchen, Sm.-P. 165°, in heissem Alkohol löslich). In gleicher Weise hat man aus z. B. dem Galipotharze (Pinus maritima) die ihr sehr ähnliche krystallisirende **Pimarsäure**, $C_{20}H_{30}O_2$ (Sm.-P. 148°), dargestellt.

Ihre Verwandtschaft mit den aromatischen Verbindungen documentiren die Harze durch ihren Uebergang in aromatische Kohlenwasserstoffe beim Destilliren mit Zinkstaub, und durch die Bildung von Dioxy- und Trioxybenzolen beim Schmelzen mit Kali.

Zu den Harzen gehören ausser **Colophonium** (s. o.) u. a. noch der Gummilack oder **Schellack** (aus ostindischen Ficusarten), und der **Bernstein**, ein fossiles Harz, das ausser Harzsäuren und flüchtigem Oel Bernsteinsäure enthält.

Die Harze werden zu Lacken, Firnissen etc. verwendet.

B. Glucoside.

(Vergl. „die Glycoside", *O. Jacobsen*, Breslau, Trewendt.)

Als Glucoside bezeichnet man eine Reihe von Pflanzenstoffen, welche durch Alkalien oder Säuren (oder auch Fermente) derart gespalten werden, dass als eines der Spaltungsproducte eine Glucose (meist Traubenzucker) gebildet wird. Sie sind also *ätherartige Abkömmlinge der* betreffenden *Zuckerarten.*

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$ (S. 397), farblose Prismen, Sm.-P. 200°, in Wasser leicht löslich, findet sich in den bitteren Mandeln, den Kirschlorbeerblättern, den Kernen der Pfirsiche, Kirschen und anderer Amygdalaceen, und zerfällt durch Verseifung oder unter dem Einfluss des in den bitteren Mandeln enthaltenen Ferments Emulsin (S. 300) in Bittermandelöl, Dextrose und Blausäure.

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, ist in Salix-arten enthalten, ist spaltbar in Saligenin (S. 400) und Glucose. **Helicin,** $C_{13}H_{16}O_7 + H_2O$, entsteht aus Salicin durch salpetrige Säure und ist in Salicylaldehyd und Glucose spaltbar, aus diesen auch synthetisch darstellbar.

Populin, *Benzoylsalicin*, $C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O$ (in Populusarten), kann künstlich aus Salicin und Benzoylchlorid dargestellt werden.

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$, und **Methylarbutin,** $C_{13}H_{18}O_7$, enthalten in den Blättern der Bärentraube etc., zerfallen in Glucose und Hydrochinon resp. Methylhydrochinon. Ersteres wird medicinisch verwendet.

Hesperidin, $C_{22}H_{26}O_{12}$ (in unreifen Orangen etc.), lässt sich in Glucose, Hesperetinsäure [eine der Ferulasäure (S. 424) isomere Verbindung] und Phloroglucin spalten.

Phloridzin, $C_{21}H_{24}O_{10}$ (in der Wurzelrinde der Obstbäume; feine Prismen), ist spaltbar in Traubenzucker und **Phloretin,** $C_{15}H_{14}O_5$; letzteres weiter in Phloretinsäure, $C_9H_{10}O_3$, und Phloroglucin.

Aesculin, $C_{15}H_{16}O_9$ (in der Rosskastanienrinde; Prismen), wird durch Säuren in Traubenzucker und Aesculetin (S. 424) zerlegt.

Saponin, $C_{32}H_{54}O_{18}$, aus der Seifenwurzel.

Quercitrin, $C_{32}H_{38}O_{20}$ (aus Quercus tinctoria, Kastanienblüthen etc.), gelbe Nadeln.

Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$ (im Cambialsaft der Coniferen), ist spaltbar in Glucose und Coniferylalkohol (S. 400), und dient zur Darstellung von Vanillin, welches durch Oxydation aus ihm entsteht.

Myronsäure, $C_{10}H_{19}O_{10}NS_2$, ist als Kalisalz, $C_{16}H_{18}KO_{10}NS_2$, im schwarzen Senfsamen enthalten (glänzende Nadeln) und wird durch Barytwasser oder das Ferment Myrosin, welches gleichzeitig in den

Samen vorhanden ist, in Traubenzucker, saures Kaliumsulfat und Allylsenföl (S. 267) zerlegt.

Ruberythrinsäure, s. S. 469.

Synthetische Glycoside: B. **18**, 1960, 3481.

C. Pflanzenstoffe unbekannter Constitution.

Aloin, $C_{17}H_{18}O_7$ (in der Aloëpflanze); feine Nadeln; von stark purgirender Wirkung. Ist ein Anthracenderivat.

Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$ (in den spanischen Fliegen). Sublimirbare Blättchen; zieht auf der Haut Blasen.

Pikrotoxin, $C_{30}H_{34}O_{13}$ (in den Kokkelskörnern).

Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$ (in den Wurmsamen), leitet sich vom Naphtalin ab (B. **16**, 2686).

Natürliche Farbstoffe unbekannter Constitution sind:

Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, der rothe Farbstoff des Brasilien- und Fernambukholzes. In freier Form farblose glänzende Nadeln.

Curcumin, $C_{14}H_{14}O_4$ (?), der gelbe Farbstoff der Curcumawurzel, welcher durch Alkalien braunroth gefärbt wird (Curcumapapier).

Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, der Farbstoff des Blauholzes (Campecheholzes). Gelbliche Prismen, in Alkalien violettblau löslich.

Carminsäure, $C_{17}H_{18}O_{10}$, der färbende Bestandtheil der Cochenille (Coccus Cacti), rothe amorphe Masse, wird durch Säuren in einen Zucker und **Carminroth,** $C_{11}H_{12}O_7$ (purpurrothe Masse mit grünem Reflex), gespalten und ist ein Derivat der Phtalsäure (B. **18**, 3180).

Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O$, und **Harmalin,** $C_{13}H_{14}N_2O$, die Farbstoffe von Peganum Harmala (B. **18**, 400).

Chlorophyll, Blattgrün, ist der eisenhaltige grüne Farbstoff der Pflanze, bildet mit Stärke, Wachs etc. die Chlorophyllkörner der Zellen. Seine chemische Natur ist noch nicht genauer bekannt.

Lackmus ist ein blauer, aus Roccella tinctoria und anderen Flechten gewinnbarer, mit dem Orceïn (S. 390) verwandter Farbstoff, der durch Säuren roth, durch Alkalien blau gefärbt wird (Indicator).

XXXVII. Eiweissarten; Thierchemie.

Eine ausführlichere Besprechung der für die Thierchemie und die physiologische Chemie wichtigen, im Thierkörper sich findenden, seither nicht erwähnten Substanzen ist hier nicht beabsichtigt, da dieselben zum grossen Theil in chemischer weniger gut als wie in physiologischer Beziehung bekannt sind.

Erwähnt seien: die Eiweisskörper, die Albuminoide, beide auch als Proteïne bezeichnet, und verschiedene Körper des intermediären Stoffwechsels.

A. Eiweisskörper (Albumine).

(Vgl. *Drechsel*, Art. „Eiweiss“ in *Ladenburg's* Neuem Handwörterbuch.)

Die Eiweisskörper bilden den wesentlichsten Bestandtheil des Organismus. Sie finden sich im Protoplasma und in allen Ernährungsflüssigkeiten des Körpers. In Lösung sind sie optisch (—) activ und diffundiren nicht durch Pergamentpapier (Colloide); sie werden meist gefällt durch Erhitzen, durch starke Mineralsäuren, durch viele Metallsalze (Kupfersulfat, Bleiessig, Quecksilberchlorid), Alkohol, Gerbsäure, Essigsäure und wenig Ferrocyankalium, u. s. f. Durch Kochen mit Salpetersäure werden die Eiweisskörper gelb gefärbt (Xanthoproteïnreaction); mit einer salpetrigsäurehaltigen Lösung von Mercurinitrat (*Millon's* Reagens) gekocht, tritt eine rothe, mit Natronlauge und sehr wenig Kupfersulfat violette Färbung ein.

Die Eiweissarten verbinden sich sowohl mit Säuren wie mit Alkalien (Acid- und Alkalialbuminate, s. u.).

Sie sind schwer in reiner Form zu erhalten; indess sind manche rein dargestellt worden. Sie krystallisiren nicht, mit Ausnahme des Eiweisses, welches in Hanf-, Ricinus- und Kürbissamen vorkommt (B. **15**, 953) und des neuerdings krystallinisch erhaltenen Eieralbumins.

Die verschiedenen Eiweissarten weichen in ihrer procentischen **Zusammensetzung** nur wenig von einander ab; sie enthalten: C 52,7 bis 54,5 Proc., H 6,9 bis 7,3 Proc., N 15,4 bis 16,5 Proc., O 20,9 bis 23,5 Proc., S 0,8 bis 2,0 Proc.

Eine Formel ist aus diesen Zahlen zur Zeit nicht aufstellbar.

Bemerkenswerth ist der *Schwefelgehalt* des Eiweisses, dessen Bindungsform unbekannt ist; er wird schon beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien theilweise eliminirt, so dass beim Kochen von Eiweiss mit alkalischer Bleioxydlösung Schwefelblei abgeschieden wird (Schwefelprobe im Eiweiss).

Andeutungen über die **Constitution** der Eiweissarten giebt ihr Verhalten bei der Spaltung durch Säuren (zumal bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinnchlorür) oder durch Barytwasser. Hierbei entstehen ausser Ammoniak und Kohlensäure hauptsächlich Amidosäuren, und zwar sowohl der Fettreihe [Glycocoll,

Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, „Leuceïn“, $(C_4H_7NO_2)_x$] (B. **19**, Ref. 30), wie aromatische Amidosäuren (Phenylamidopropionsäure und Tyrosin).

Erwähnenswerth ist die Hypothese, dass das Eiweiss im Wesentlichen ein Condensationsproduct des Asparaginsäurealdehyds, $C_4H_7NO_2$ (des Leuceïns, s. o.), sei (*Löw*).

Durch Fäulniss entstehen aus Eiweiss ausser Amidosäuren, aromatischen Säuren und Fettsäuren (z. B. Buttersäure) Indol, Skatol und Kresol; ferner die alkaloid-artigen Ptomaïne oder Toxine (giftig wirkende Leichenalkaloide), unter denen Neurin und Pentamethylendiamin (= „Cadaverin“, B. **19**, 2585) nachgewiesen worden sind. Zusammenstellung der Ptomaïne: *Brieger*, Archiv patholog. Anatomie **115**, 483.

Durch den Magensaft (Pepsin) und das Pankreasferment (Trypsin) erleiden die Eiweissstoffe bei 30 bis 40⁰ Veränderung, und zwar werden sie durch Pepsin zunächst in **Anti-** und **Hemialbumosen,** und diese beiden dann in **Pepton** (s. u.) übergeführt, während durch Trypsin von den beiden gleichfalls zuerst entstehenden Albumosen die Antialbumose in Pepton übergeht, die Hemialbumose hingegen weitere Spaltung in Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure und Glutaminsäure (s. u.) zu erleiden befähigt ist. (Genaueres s. *Kühne*, B. **17**, Ref. 79.) Die **Peptone** sind in Wasser leicht löslich, diffundiren rasch durch vegetabilisches Pergament, und werden beim Erhitzen nicht coagulirt, auch durch die meisten Reagentien, die Eiweiss niederschlagen, z. B. Ammonsulfat, nicht mehr gefällt.

Die Albumosen werden durch Ammonsulfat noch gefällt.

Durch Einwirkung von löslichen Eisensalzen auf Hühnereiweiss wie auf Pepton entstehen **Eisenalbuminat** resp. **Eisenpeptonat,** welche als *liquor ferri albuminati* bezw. *peptonati* Eisenpräparate für innerlichen Gebrauch darstellen.

Eintheilung der eigentlichen Eiweisskörper:

I. *Coagulable Albumine.*

A. In Wasser löslich, durch Chlornatrium nicht fällbar; coaguliren bei 70 bis 75⁰: Albumine. Hierhin gehören: **Eiereiweiss** (im Weissen der Vogeleier); **Serumalbumin** (Hauptbestandtheil aller Ernährungsflüssigkeiten, des Blutes, Chylus etc.); **Phytoalbumin** (in Pflanzen).

B. In Wasser unlöslich, löslich in verdünnter Kochsalzlösung, durch Ueberschuss von Kochsalz fällbar; coaguliren beim Erhitzen (Fibrinogen bei 56⁰, die anderen bei 70 bis 75⁰): Globuline, nämlich: **Globulin** (in der Krystalllinse des Auges), **Fibrinogen** oder *Metaglobulin*, im Blut, Chylus etc.; **Paraglobulin,** im Blut; **Phytoglobuline** (in Pflanzen). Mit letzterem verwandt, aber durch Kochsalz nicht aussalzbar, ist das **Vitellin** (im Eidotter etc.).

II. *Geronnene Albumine* etc. Unlöslich in Wasser.

A. Geronnene Albumine: **Fibrin** (wesentlicher Bestandtheil des Blutgerinnsels, sofort beim Austritt aus dem Organismus sich ausscheidend); **Myosin** (aus dem Plasma lebender Muskeln sich ausscheidend); **Phytomyosin** (geronnene Eiweisssubstanz des Klebers). Die beiden letzteren lösen sich in zehnprocentiger Kochsalzlösung und gerinnen in dieser Lösung bei 56 bis 57^0.

B. Coagulat. Hierhin gehört **Syntonin,** *Acidalbumin*, unlöslich in Kochsalzlösung, leicht löslich in verdünnten Säuren und Alkalien, durch Neutralisation fällbar, nicht durch Hitze.

C. **Alkalialbuminat.** In Alkali löslich, durch Säuren daraus fällbar, in Wasser und Salzen unlöslich.

Vielleicht gehört hierhin das **Legumin** der Pflanzen.

III. *Zusammengesetzte Albumine* (*Nucleoalbumine*).

A. **Caseïne.** Kommen ausschliesslich in der Milch vor. Unlöslich in Wasser und Kochsalzlösung, leicht löslich in verdünnter Salzsäure oder Kaliumcarbonatlösung, durch Kochen nicht fällbar. Es ist in der Milch durch Alkali gelöst, wird durch Säure ausgeschieden, und gerinnt durch Zusatz von Lab (Kälbermagen) als (schwerer löslicher) Käse. Hinterlässt bei der Verdauung Nucleïn.

B. **Nucleoalbumine** (siehe unten „Nucleïne").

C. **Hämoglobine.** Das Hämoglobin ist der Farbstoff der rothen Blutkörperchen. Liefert durch Spaltung Eiweiss und Hämatin (s. u.). Vereinigt sich sehr leicht mit Sauerstoff (in der Lunge z. B.) zu **Oxyhämoglobin,** welches im Organismus, wie im Vacuum oder durch Reductionsmittel seinen Sauerstoff wieder abgiebt. Mit Kohlenoxyd bildet das Hämoglobin eine Verbindung, **Kohlenoxydhämoglobin.** Alle drei Verbindungen besitzen charakteristische Absorptionsspectra; sie können in der Kälte krystallisirt erhalten werden. — Das schon durch spontane Zersetzung von Hämoglobin entstehende **Hämatin,** ($C_{32}H_{32}N_4FeO_4$?), ein dunkles braunes Pulver, enthält 8 Proc. Eisen. Sein salzsaures Salz, **Hämin,** ($C_{32}H_{30}N_4FeO_3$, HCl?), entsteht durch Einwirkung von Eisessig und etwas Kochsalz auf Oxyhämoglobin in charakteristischen, mikroskopischen, rothbraunen Krystallen (empfindlicher Nachweis von Blut).

Nucleïne. Die Nucleïne sind ein wichtiger Bestandtheil der Zellkerne, z. B. der Eiterzellen, der kernhaltigen Blutkörperchen, der Hefezellen etc. Weisse Massen, unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in Alkalien. Enthalten Phosphorsäure in esterartiger Bindung. Einige, als Nucleo-Albumine bezeichnet, zerfallen beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren unter Bildung von Eiweiss, Hypoxanthin und Phosphorsäure. Einige Nucleïnarten sind schwefelfrei, andere (die Nucleo-Albumine) enthalten Schwefel; letztere geben bei der Spaltung Tyrosin.

Dem Nucleïn ähnlich ist das Product der Coagulation von Hühnereiweiss durch Metaphosphorsäure.

B. Albuminoide.

Die Albuminoide sind als die nächsten Abkömmlinge der Albumine zu betrachten und stehen zu denselben in naher Beziehung. Sie sind meist organisirt und wichtige Gewebsbestandtheile. Sie werden zum Theil durch Kochen mit Wasser in Leim übergeführt (leimgebende Substanzen). Durch trockene Destillation liefern sie das Thieröl (S. 475).

Hierhin gehören:

1. **Glutin, Knochenleim** (in reiner Form Gelatine), welcher durch die bekannte Fähigkeit, beim Erkalten seiner Lösung Gallerte zu bilden, charakterisirt ist, bildet sich beim Kochen des sog. Knochenknorpels (Osseïn), Bindegewebes, Hirschhorns, der Kalbsfüsse etc. (der sogenannten *Collagene*) mit Wasser.

Glutin wird, entgegen den Eiweissen, aus der wässerigen Lösung durch Salpetersäure oder Ferrocyankalium nicht gefällt. Gerbsäure fällt Leimlösung, und vereinigt sich mit den leimgebenden Substanzen des Organismus zu wasserunlöslichen Verbindungen (Gerben der Haut; Leder).

Bei der Spaltung des Knochenleims durch Kochen mit Säuren entstehen Glycocoll und Leucin, aber kein Tyrosin.

Gelatine wird durch alkoholische Salzsäure grossentheils in den Ester einer Amidosäure übergeführt, vielleicht



$$CH(NH_2){=}C(OH){-}CO_2 . C_2H_5$$ (Amidooxyacrylsäureester),

so dass der Gedanke ventilirbar ist, Gelatine sei ein Condensationsproduct des Amidoacroleïns, $CH(NH_2){=}CH{-}CHO$, mit dem es procentisch die gleiche Zusammensetzung besitzt (*Curtius-Buchner*, B. **19**, 850; vergl. auch B. **19**, Ref. 697).

2. **Mucin, Schleimstoff,** in den schleimigen Secreten etc., ist schwefelfrei.

3. **Keratin, Hornstoff,** bildet die Epidermis, Nägel, Haare etc. Enthält Schwefel. Wird vom Magensaft nicht angegriffen.

4. **Elastin** bildet die elastischen Bänder des Organismus. Schwefelfrei. Giebt mit Schwefelsäure Leucin.

5. Auch die S. 300 erwähnten *un*geformten *Fermente*: Diastase, Ptyalin, Pepsin, Trypsin u. a. gehören hierhin.

6. Das **Chitin,** der Hauptbestandtheil der Körperdecken der Gliederthiere, z. B. der Krebsschalen, unterscheidet sich von Keratin durch seine Unlöslichkeit in Alkalien, und liefert beim Kochen mit Säuren das Glucosamin (S. 292; B. **17**, 241).

C. Körper des intermediären Stoffwechsels.

1. *Gallensäuren.* In der Galle finden sich die Natriumsalze der **Glycocholsäure,** $C_{26}H_{43}NO_6$, und der **Taurocholsäure,** $C_{26}H_{45}NSO_7$. Beide zerfallen durch Alkalien unter Bildung von **Cholsäure,** $C_{24}H_{40}O_5$, $= C_{21}H_{32}(OH)(CO_2H)(CH_2 . OH)_2$, einerseits, und von Glycocoll resp. Taurin andererseits.

2. Die Galle enthält verschiedene Farbstoffe: **Bilirubin, Biliverdin, Bilifuscin** etc. Sie stehen anscheinend in einfacher Beziehung zum Blutfarbstoff (Formel des Bilirubins: $C_{32}H_{36}N_4O_6$; siehe B. **17**, 2267).

3. **Cholesterine,** $C_{26}H_{43}(OH)$, in zahlreichen Arten bekannt, bilden perlmutterglänzende, fettige Blättchen, und sieden unzersetzt. Sie sind enthalten im Blut, in der Galle und der Nervensubstanz; auch in vegetabilischen Fetten. Einwerthige Alkohole.

4. **Lanolin,** *Wollfett*, besteht aus Fettsäureestern des Cholesterins. Es ist ein wichtiges Salbenfett und von anderen Fetten dadurch verschieden, dass es von der Haut aufgenommen wird und Wasser zu binden vermag.

5. **Cerebrin,** $C_{17}H_{33}NO_3$, ist ein wesentlicher Bestandtheil des Nervenmarks.

6. **Lecithin,** $C_{42}H_{84}NO_9P$, ist ein charakteristischer Bestandtheil der Nervensubstanz, des Gehirns, des Eidotters etc. Krystallisirbare wachsähnliche Masse, in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit aufquellend, in Alkohol und Aether löslich. Zerfällt durch Verseifung in Cholin, Glycerinphosphorsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure, und ist daher als Glycerin aufzufassen, in welches an Stelle von je einem Wasserstoffatom ein Palmitinsäure-, ein Stearinsäure- und ein Phosphorsäurerest eingetreten sind, welch letzterer seinerseits noch mit Cholin in esterartige Verbindung getreten ist.

REGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Nachträge und Ergänzungen.

Chromogene.

S. 31, Z. 6 v. o. ist „Thiodiphenylamin" zu streichen und auf Z. 7 v. o. hinzuzufügen: man nennt jene „*Chromogene*" (vergl. *Witt*, B. **9**, 522).

Knallsäure, S. 118.

Nach neueren Untersuchungen scheint der Knallsäure eine andere Constitution zuzukommen, da sie durch Salzsäure unter Bildung zweier Molecüle Hydroxylamin gespalten wird. Vergl. *Divers*, J. chem. Soc. **45**, 15, ferner B. **23**, 3505, 3742.

Diäthylendiamin, S. 201.

Die Base hat den Sm.-P. 104^0 und siedet bei 145 bis 146^0. Zerfliessliche Krystalle. Identisch mit Piperazin, d. i. Hexahydropyrazin.

Diäthylcyanamid, S. 269.

S. 269, Z. 6 v. o. statt Diäthycyanamid lies Diäthylcyanamid.

